

GENERAL LIBRARY  
UNIV. OF MICH.

# ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN  
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,  
J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,  
P. DRUDE

VIERTE FOLGE  
BAND 77 HEFT 5  
DER GANZEN REIHE 862. BANDES 5. HEFT

KURATORIUM:  
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG  
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT  
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT DEN BILDNISSEN VON EDUARD WEBER UND  
ERNST HEINRICH WEBER UND EINER TAFEL



LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1925 erscheinen die Bände 76, 77 und 78 à 8 Hefte. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.— zuzüglich Rm. —.80 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 1.60 für das Ausland.

Ausgegeben im September 1925.

# Inhalt.

	Seite
1. Herbert Lenz. Über den Durchgang von Elektronen durch lichtelektrisch empfindliche Kristalle. . . . .	449
2. R. Blunck und P. P. Koch. Über die Ermittlung der Intensitätsverhältnisse in Systemen von Debye-Scherrer-Ringen. Anwendung auf die Erforschung des photographischen Prozesses. Hierzu Tafel II . . . . .	477
3. P. P. Koch und H. Vogler. Über die Ausscheidung von Silber aus Silberhalogeniden durch intensive Belichtung. Hierzu Tafel III und IV . . . . .	495
4. Kurt Herrmann. Über den Einfluß der Gasbeladung auf die lichtelektrische Elektronenemission und die elektrische Leitfähigkeit des Platins . . . . .	503
5. Karl Bechert. Struktur des Ni-Spektrums, II. . . . .	537
6. Max Wien. Über die Abhängigkeit der inneren Reibung und der elektrolytischen Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von der Temperatur . . . . .	560
7. Paul Heymans. Bemerkung zur Arbeit des Hrn. A. Ramspeck. „Anomalien der accidentellen Doppelbrechung beim Zelluloid“ . . . . .	587

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Kolberger Straße 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

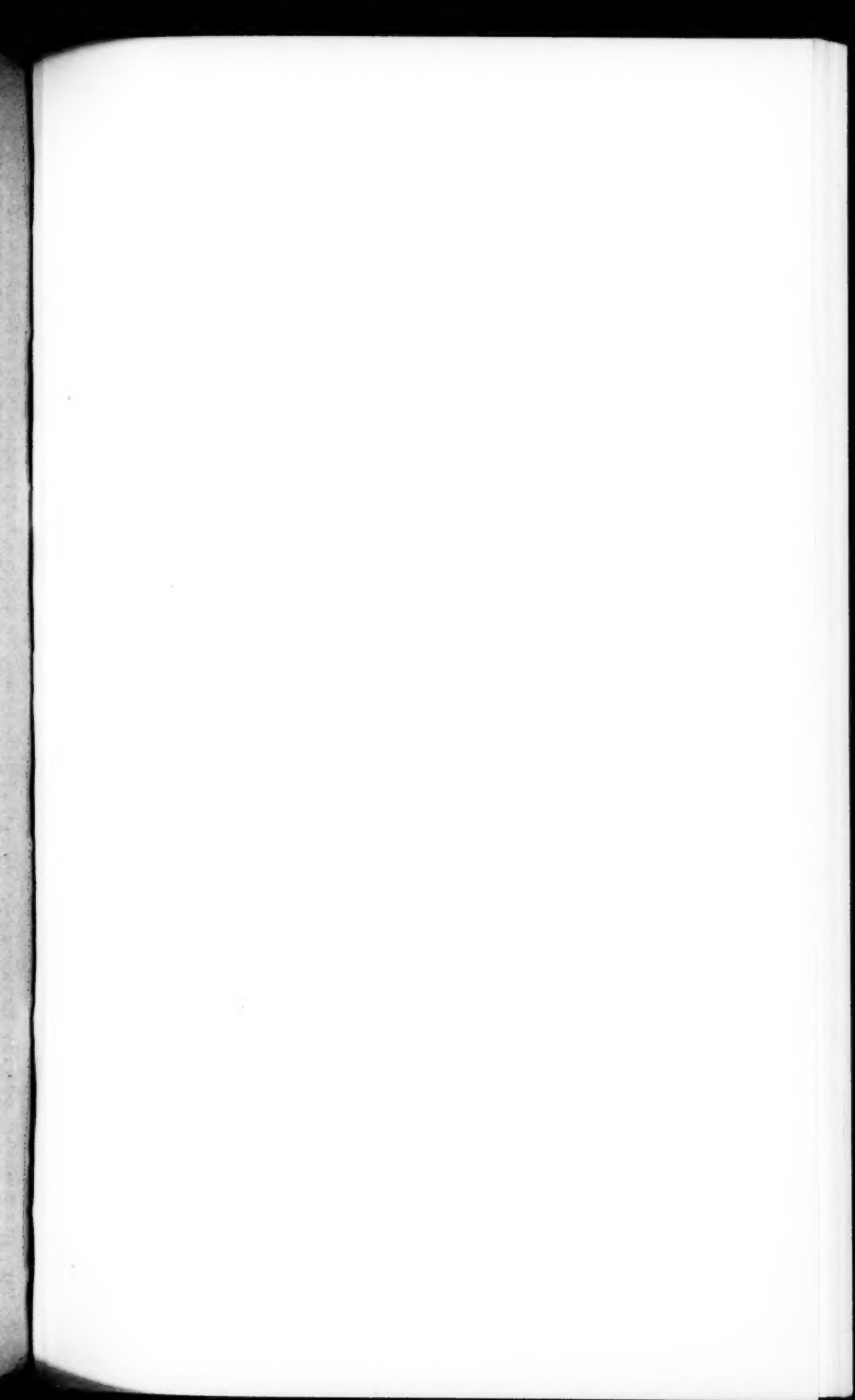
Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

**Anderweitiger Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Zitate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.





*Eduard Weber. Ernst Heinrich Weber.*

Zur Erinnerung an ihr im Jahre 1825 erschienenes Werk  
„Die Wellenlehre auf Experimente gegründet“



# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 77.

### 1. *Über den Durchgang von Elektronen durch lichtelektrisch empfindliche Kristalle;* *von Herbert Lenz.*

**Inhaltsübersicht:** 1. Einleitung: Etwas über das Wesen des lichtelektrischen Primärstromes. — 2. Versuchsanordnung zur Messung des Halleffektes. — 3. Ergebnisse: Der Nachweis des Halleffektes und seine Abhängigkeit von Spannung, Magnetfeld und Stromstärke. — 4. Theorie des Halleffektes im Kristall. — 5. Vergleich zwischen Theorie und Experiment, Berechnung der freien Weglänge, der Stoßzeit und der Geschwindigkeit der Elektronen. — 6. Über den Elektronenstrom durch dunkle Kristallteile. — 7. Nachweis, daß der Elektronenstrom durch dunkle Kristallteile nicht durch diffus reflektiertes Licht erklärt werden kann. — 8. Der anomale Halleffekt und vergebliche Versuche, ihn durch Kristallorientierung und ungleichmäßige Belichtung zu erklären. — 9. Vergeblicher Versuch, eine Änderung des Diamagnetismus nachzuweisen durch Bestrahlung. — 10. Das Hineinschießen von Kathodenstrahlelektronen in den Kristall. — 11. Die Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Primärstromes von  $-191$  bis  $80^\circ$ .

#### 1. Einleitung:

##### **Etwas über das Wesen des lichtelektrischen Primärstromes.**

Die metallische Stromleitung gehört zu den dunkelsten Gebieten der Physik. Es wird die Aufgabe der Experimentalphysik sein, erst einmal Tatsachen in genügender Anzahl zu bringen, bevor man spezielle Annahmen über den Leitungsmechanismus machen kann. Die Untersuchungen der Stromleitung bei Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes scheinen vielversprechend zu sein. Andererseits hat die Untersuchung der lichtelektrischen Leitung manches Interessante zutage gefördert. Bei dieser werden Isolatoren durch künstlichen Eingriff zu Stromleitern. Das Ziel der vorliegenden, noch nicht beendeten, von Herrn Geheimrat W. Wien geführten Arbeit war die nähere Untersuchung des lichtelektrischen Stromes unter Berücksichtigung der Verhältnisse bei sehr tiefen Temperaturen.

Viele isolierende Kristalle, z. B. Zinkblende, Zinnober, Diamant, werden durch Bestrahlung mit einer starken Lichtquelle leitend. Es war ein großer Fortschritt, daß es den Herren Gudden und Pohl<sup>1)</sup> in Göttingen gelang, diesen lichtelektrischen Strom im Kristall in einen Primär- und einen Sekundärstrom zu zerlegen. Der Primärstrom besteht aus lichtelektrisch im Kristallinnern ausgelösten Elektronen, die von einem starken elektrischen Feld weggeführt werden, ehe sie sich wieder anlagern können. Er ist der Lichtintensität und bei nicht zu hohen Feldern auch der beschleunigenden elektrischen Spannung proportional und zeigt Sättigungscharakter bei hohen Feldstärken.

Der Sekundärstrom ist wahrscheinlich elektrolytischer Natur. Ganze Ionen durchwandern den Kristall. Er tritt nach Gudden und Pohl erst oberhalb gewisser Spannungen (8000 Volt/cm bei Zinkblende), bei größeren Lichtdichten und langen Belichtungszeiten auf und ist mehr als spannungs- und lichtintensitätsproportional. Oberhalb 8000 Volt/cm findet er sich bei ZnS schon im Dunkeln als elektrolytischer Dunkelstrom und wird durch gleichzeitiges Fließen des Primärstroms nur verstärkt. Vielleicht wird durch den Primärstrom, der eine lokale Elektronenverarmung im Kristall hervorruft, die Zahl der wanderungsfähigen positiven Ionen vermehrt. Auch beim Diamanten tritt ein Dunkelstrom auf. Ob eine von diesen Stromarten allein, einige oder alle auftreten, hängt von dem Stoff, der angelegten Spannung, der Wellenlänge des erregenden Lichtes, der Beleuchtungsstärke, der Beleuchtungszeit und der Temperatur in sehr verwickelter Weise ab. So ist die große Anzahl der über diese Erscheinungen gemachten Arbeiten — am belichteten Selen allein über 500 — verständlich, die bisher zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt haben.

Es war vorerst meine Aufgabe, Untersuchungen über die Beschleunigung von lichtelektrisch im Innern von Kristallen ausgelösten Elektronen durch starke elektrische und magnetische Felder zu machen.

Dazu war vor allem die Unterdrückung des Sekundär-

---

1) Vgl. Gudden u. Pohl, Zahlreiche Arbeiten über lichtelektrische Leitfähigkeit in Kristallen in der Zeitschr. f. Physik.

stroms nötig. Denn einmal täuscht er einen größeren Elektronenstrom vor und fälscht die Rechnungen, wenn man ihn zu anderen Größen in Beziehung setzt, und ein andermal zerstört er das Kristallgitter durch Bildung der Tubandt'schen<sup>1)</sup> Metallbrücke bei Zinkblende und leitender Graphitfäden beim Diamanten. Besonders die Metallbrücke macht sich durch Stöße in allen Meßinstrumenten bemerkbar, wenn die Brücke soeben hergestellt ist und der dadurch entstehende Kurzschluß so viel Joulesche Wärme erzeugt, daß sie im selben Augenblick wieder durchschmilzt. Die Kristalle sind dann unbrauchbar. Man erkennt den Beginn der Brückenbildung auch sofort daran, daß der Gesamtstrom mehr als spannungsproportional ansteigt. Zur völligen Unterdrückung des Sekundärstromes genügt allein eine nicht zu hohe Spannung (etwa 5000 Volt/cm bei ZnS).

Die Lichtdichte ist möglichst groß zu machen; denn desto stärker ist der Strom und desto eher sind bei den Resultaten die durch Isolationsfehler bedingten Korrektionsglieder zu vernachlässigen. Kurze Belichtungszeiten sind nur nötig, wenn man bei Messung des Verhältnisses von Elektronenausbeute zur absorbierten Lichtenergie das Quantenäquivalengesetz prüfen will. Dabei braucht man den Einsatzstrom. Der stationäre Strom, der sich gleich danach einstellt, ist natürlich kleiner, weil die durch Abwanderung der freigemachten Elektronen entstehende Elektronenverarmung eine positive Raumladung hervorruft, die das ursprüngliche Feld schwächt und die den Strom herabsetzt. Dieser stationäre Primärstrom hat niemals eine sekundäre elektrolytische Komponente, er ist ein reiner Elektronenstrom und muß demnach den Gesetzen der metallischen Leitung gehorchen.

Läßt man nun senkrecht zu der die Feldrichtung bestimmenden Richtung des lichtelektrischen Elektronenstromes ein Magnetfeld wirken, so müssen die Elektronen abgelenkt werden.

Das ist der richtige, sogenannte negative Halleffekt der metallischen Stromleitung, der sich mit der Richtung des Magnetfeldes umkehrt, und den die Theorie erklären kann. Erst der einwandfreie Nachweis des Halleffektes wäre ein bündiger Beweis für die Elektronennatur des Primärstroms.

1) Tubandt, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie 110, 115, 117.

Der Halleffekt tritt nur beim Elektronenstrom, niemals beim Ionenstrom auf. Da bei dem regulären Aufbau der Kristalle besonders regelmäßige Verhältnisse vorliegen, kann man einen regelmäßigen Halleffekt erwarten, vor allem auch einen symmetrischen, während fast sämtliche gewöhnlich untersuchten Leiter einen unsymmetrischen, viele sogar einen positiven Halleffekt zeigen. Spezielle Annahmen über das Gitter, ob Ionengitter wie bei Zinkblende oder Atomgitter wie bei Diamant, sind vorerst nicht nötig. Es erschien möglich, durch Ermittlung der mittleren freien Weglänge, der Geschwindigkeit der Elektronen und der Zeit ihres freien Fliegens etwas über die Art der Elektrizitätsbewegung zu erfahren, z. B. darüber, ob das einmal ausgelöste Elektron direkt zur Anode fliegt oder ob die Leitung durch Weiterreichen von Atom zu Atom geschieht.

## 2. Versuchsanordnung.

Verwendet wurden ein Diamant in Plättchenform von  $6,4 \cdot 4,0 \cdot 1,90$  mm und helle Santander Zinkblende, die in Kistenform geschliffen und hochglanzpoliert wurde. Bei ZnS wechselten die Dimensionen nach Bedarf bis zu  $10 \cdot 8 \cdot 2$  mm. Die Kristalle wurden mit den Schmalseiten durch konstanten Federdruck zwischen zwei mit Stanniolkissen belegte Messingelektroden gepreßt und so zwischen die Polschuhe eines großen Elektromagneten gebracht, daß die Kraftlinien die großen Flächen des Kristalls senkrecht durchsetzten. Vor einer großen Kristallfläche stand ein total reflektierendes Quarzprisma, welches die den lichtelektrischen Effekt hervorrufenden Strahlen senkrecht auf die Kristallfläche warf. Als Lichtquelle diente eine Quarzlampe. An den Messingelektroden lagen die Enden einer in der Mitte geerdeten Hochspannungsbatterie. Der lichtelektrische Strom wurde galvanometrisch gemessen. An den zwei freien Schmalseiten des Kristalls lagen je eine bewegliche Querelektrode, die bisher immer aus scharfen, mit Stanniol beklebten Messingschneiden bestanden, und von einer Feder fest angedrückt wurden (vgl. Fig. 1).

Der Gang der Untersuchungen war im allgemeinen folgender: Zuerst wurde geprüft, ob die Isolation der mit destilliertem Wasser und Alkohol abgewaschenen Kristalle im Dunkeln eine vollkommene war, was meistens zutraf. Dann wurde das

Potentialgefälle mit jeder Querelektrode einzeln geprüft. Es muß im Dunkeln linear, im Belichteten fast linear sein, nach Fig. 2, die von den Herren Gudden und Pohl angegeben wird.<sup>1)</sup>

Es stellte das bei ZnS außerordentliche Anforderungen an das Kristallmaterial, das selbstverständlich frei von Rissen, Schlieren und braunen Eisensulfidstreifen sein mußte. Beim Schleifen muß man in der Wahl der Schleif- und Poliermittel recht vorsichtig sein, um eine völlige oder örtliche Oberflächenleitung durch Verschmieren zu verhüten. War die Potentialverteilung befriedigend, so durfte an dem Quadrantelektrometer, mit dessen Quadrantpaaren die beiden Querelektroden ver-

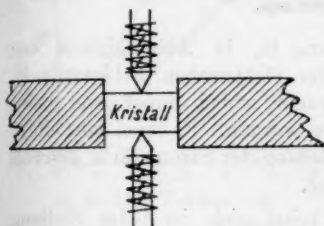


Fig. 1.

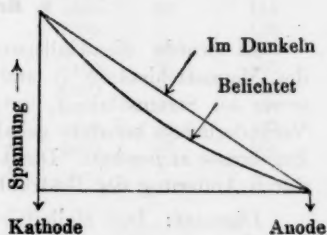


Fig. 2.

bunden waren, sowohl im Dunkeln wie im Licht kein Ausschlag entstehen, wenn beide Querelektroden genau gegenüberstanden. Dann konnte man annehmen, daß der Kristall elektrisch homogen war. Wurde nun der Magnet eingeschaltet, so drängte das Magnetfeld die Elektronen einmal in die eine, das andere Mal in die andere Querelektrode, je nach seiner Richtung. Gemessen wurde die Spannung in Volt, bis zu der sich das Elektrometer auflädt, und die der wirkenden magnetischen Kraft das Gegengewicht hält. Da es sich um Messung einer Potentialdifferenz handelte, deren Lage gegen Erde nicht genau fixiert werden konnte, mußten die auftretenden Hallspannungen mit einem Elektrometer ohne Hilfsladung quantitativ gemessen werden. Benutzt wurde ein Quadrantelektrometer in Doppelschaltung. Da man an diesem aber wieder das Vorzeichen des Effektes nicht sehen kann, was besonders bei ZnS stets nötig ist, wurden die Querelektroden

1) Gudden u. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 7. S. 69.

auch noch mit einem Quadrantelektrometer in Quadrantschaltung verbunden, an dem nur das Vorzeichen des Effektes festgestellt wurde. Die Nadelspannung desselben muß sehr hoch sein, damit die Spannung der Quadranten immer unter der Nadelspannung bleibt.

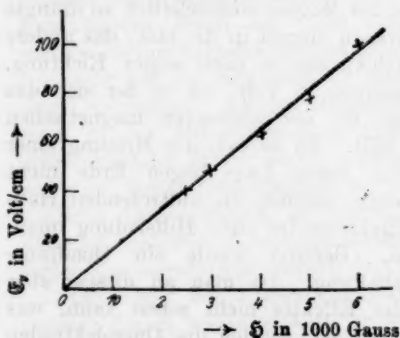
Zur elektrostatischen Isolation, die immer peinlich genau sein mußte, diente Bernstein, Hartgummi und Schellack. Sämtliche Zuleitungen waren in geerdete Metallrohre eingeschlossen, die Meßinstrumente standen jedes einzeln in einem Blechkasten, diese alle in einem Blechhaus aus Zinkblech.

### 3. Ergebnisse.

Es wurde die Hallspannung  $\mathcal{E}_h$  in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke  $\mathcal{H}$  und der elektrischen Feldstärke  $\mathcal{E}_z$  sowie der Stromstärke  $i_z$  untersucht, wobei immer zwei dieser Veränderlichen konstant gehalten wurden. Es seien hier einige Ergebnisse angegeben. Die Änderung der Stromstärke geschah durch Änderung der Bestrahlung.

**Diamant:** Der Halleffekt kehrt sich in jeder Stellung des Diamanten mit dem Magnetfeld um und ist in beiden Richtungen gleich groß.

a) Die Hallspannung ist dem Magnetfelde genau proportional (Kurve I und Tab. 1).



Kurve I. Diamant.

Tabelle 1.

$\mathcal{E}_z = 4000 \text{ Volt/cm};$   
 $i_z = 5 \cdot 10^{-9} \text{ Amp.}$

$\mathcal{H}$ in Gauss	$\mathcal{E}_h$ in Volt/cm
2500	40
3000	48
4000	63
5000	78
6000	100

b) Die Hallspannung steigt anfänglich proportional mit dem elektrischen Felde und erreicht schließlich einen Höchstwert (Kurve 2, Tab. 2).

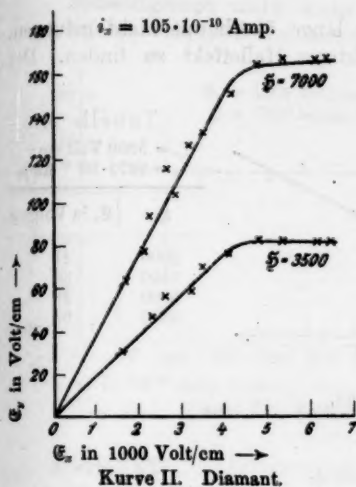


Tabelle 2.

 $i_x = 105 \cdot 10^{-10}$  Amp.

$E_x$ in Volt/cm	Volt/cm	
	$E_y$ bei $H = 3500$	$E_y$ bei $H = 7000$
1600	30	62
2240	45	93
2580	55	115
3200	—	125
3520	70	132
4160	75	150
4800	82	163
5440	80	166
6080	80	163
6400	80	166

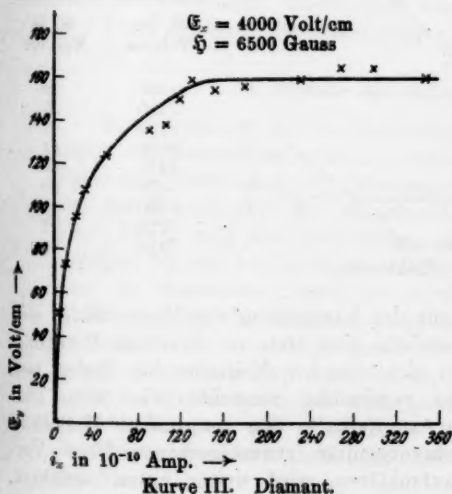


Tabelle 3.

 $E_x = 4000$  Volt/cm;  
 $H = 6500$  Gauss

$E_y$ in Volt/cm	$i_x$ in $10^{-10}$ Amp.
50	6
73	12
95	21
108	27
123	51
135	90
138	105
150	120
158	135
153	157
155	180
158	231
163	270
163	300
158	345



c) Die Hallspannung steigt bei kleinen Stromstärken rasch mit dieser an und erreicht bald einen Wert, über den sie trotz Weitersteigen der Stromstärke nicht hinausgeht (Kurve 3, Tab. 3).

Zinkblende: Es ist sehr lange überhaupt nicht gelungen, an der Zinkblende den richtigen Halleffekt zu finden. Der

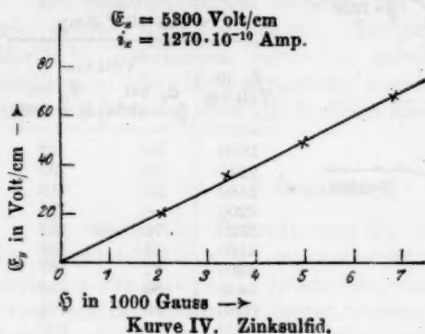


Tabelle 4.

$\mathcal{E}_x = 5300 \text{ Volt/cm};$   
 $i_x = 1270 \cdot 10^{-10} \text{ Amp.}$

$H$	$\mathcal{E}_y$ in Volt/cm
2000	21
3400	36
5000	48
6800	68

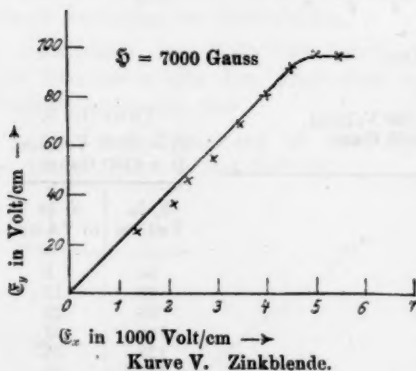


Tabelle 5.

$H = 7000 \text{ Gauss.}$

$\mathcal{E}_x$ in Volt/cm	$\mathcal{E}_y$ in Volt/cm
1330	25
2130	37
2400	47
2930	54
3470	69
4000	80
4530	92
5070	97
5330	96

Ausschlag änderte mit der Umkehrung des Magnetfeldes sein Vorzeichen nicht, sondern ging stets in derselben Richtung. Aber immer fanden sich einzelne Kristalle, bei denen sich der Halleffekt ganz regelmäßig einstellte wie beim Diamanten. Es schien zweifelhaft, den anormalen Halleffekt einer zufälligen Inhomogenität zuzuschreiben. Über Versuche, ihn näher aufzuklären, wird weiter unten berichtet.



Es folgen hier einige Tabellen und Kurven von ZnS-Kristallen, die den normalen Halleffekt zeigen (Kurve 4, 5, 6; Tab. 4, 5, 6). Daß die Hallspannung oberhalb einer gewissen Mindestgrenze nicht mehr vom Strom abhängt, tritt hier infolge des größeren Meßbereichs noch deutlicher als beim

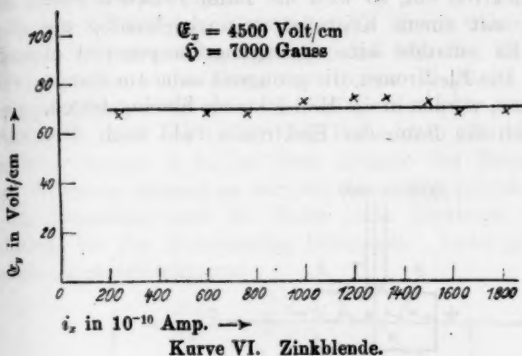


Tabelle 6.

$E_x = 4530 \text{ Volt/cm};$   
 $H = 7000 \text{ Gauss.}$

$E_y$ in Volt/cm	$i_x$ in $10^{-10}$ Amp.
67	240
68	600
68	780
72	1000
74	1200
74	1320
71	1524
67	1680
67	1860

Diamanten in Erscheinung. Deshalb war es bei Messung der Abhängigkeit von der Spannung nicht mehr nötig, den mit der Feldstärke wachsenden Strom konstant zu halten, was sonst größerer Sicherheit wegen durch Glasfilter erreicht wurde.

#### 4. Theorie des Halleffektes.

Man nimmt an, daß die Elektronen, welche in dem Kristall durch die Bestrahlung ausgelöst werden, durch das elektrische Feld eine Beschleunigung erhalten, bis sie beim Auftreffen auf ein Kristallatom ihre Geschwindigkeit wieder verlieren. Dann lassen sich die gewöhnlichen elektromagnetischen Gleichungen für ein beschleunigtes Elektron ansetzen. Es sei  $E_x$  also die elektrische Feldstärke in der Hauptstromrichtung,  $H$  die magnetische Feldstärke,  $E_y$  die Feldstärke senkrecht zu beiden, hervorgerufen durch die bis zur Hallspannung aufgeladenen Hallelektroden, die der wirkenden magnetischen Kraft im Endzustand das Gleichgewicht hält,  $m$  die Masse,  $e$  die Ladung,  $x$  und  $y$  die Koordinaten eines Punktes der Bahnkurve vor dem Auftreffen auf ein Kristallatom (vgl. Fig. 3).

Wird das Elektron nur vom elektrischen Felde  $\mathcal{E}_x$  beschleunigt, so kann man sich seine Bahn als geradlinig vorstellen, sie wird in der  $x$ -Richtung liegen. Die Geschwindigkeit wächst von Null an und ist bei der Abbremsung am größten. Wirkt zugleich das Magnetfeld  $\mathcal{H}$  senkrecht zum elektrischen Felde auf das Elektron ein, so wird die Bahn zwischen zwei Zusammenstößen mit einem Kristallatom ungleichmäßig gekrümmt sein. Es entsteht eine Bewegungskomponente in der  $y$ -Richtung. Die Elektronen, die genügend nahe am Rande des Kristalls fliegen, werden in die Hallelektrode hineingebogen. So kann man sich die Bahn der Elektronen bald nach dem

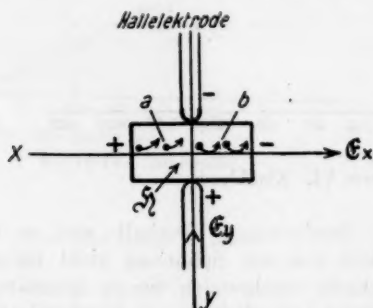


Fig. 3.

Einschalten des Magnetfeldes vorstellen (in Fig. 3 mit  $a$  bezeichnet). Nun laden aber die langsam in die Hallelektrode eindringenden Elektronen das Elektrometer negativ auf. Dadurch entsteht eine elektrische Querspannung  $\mathcal{E}_y$ , Hallspannung genannt, die bestrebt ist, die Elektronen entgegen der magnetischen Kraft wieder zurückzubiegen. Es tritt schließlich ein Gleichgewichtszustand zwischen magnetischer Kraft  $\mathcal{H}$  und der Hallspannung  $\mathcal{E}_y$  ein. Die Bahn des Elektrons ist jedoch nicht geradlinig. Gleich nach der Auslösung, also bei kleinen Geschwindigkeiten, überwiegt die elektrische Ablenkung. Das Elektron wird von der negativ aufgeladenen Hallelektrode abgestoßen und tritt aus seiner in der  $x$ -Richtung liegenden Bahn heraus. Mit zunehmender Geschwindigkeit wächst die wirkende magnetische Kraft, wird erst gleich der elektrischen und dann größer, so daß es

Es gelingt gerade noch, das Elektron vor der Abbremsung wieder in die durch das Ausgangsatom zur  $x$ -Richtung parallele Linie zurückzubiegen ( $b$  in Fig. 3). Darauf kommt es aber an. Das Elektron hat keine mittlere Bewegungskomponente, so auch keine freie Weglänge in der  $y$ -Richtung, der Hallstrom hört auf.

Es hat vorläufig keinen Wert, die Kurve näher zu diskutieren. Es sei nur noch gesagt, daß sich der Betrag der vorübergehenden Abweichung zur freien Weglänge größenordnungsmäßig verhält wie die Hallspannung  $\mathfrak{E}_y$  zur Hauptspannung  $\mathfrak{E}_x$ , also wie 1:80. Die Bahn kann also als gerade angesehen werden, d. h. bei einer Angabe des Betrages der freien Weglänge kommt es nur auf die  $x$ -Komponente an.

Im folgenden wird die Bahn eines Elektrons von der Auslösung bis zur Abbremsung behandelt. Dann gelten die Beschleunigungsgleichungen:

$$\left\{ \begin{array}{l} m \frac{d^2 x}{dt^2} = e \mathfrak{H} \frac{dy}{dt} + e \mathfrak{E}_x, \\ m \frac{d^2 y}{dt^2} = -e \mathfrak{H} \frac{dx}{dt} + e \mathfrak{E}_y. \end{array} \right\}$$

Die Grenzbedingungen dieser simultanen, inhomogenen Differentialgleichung zweiter Ordnung für  $t = 0$  sind:

$$x = y = \frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = 0,$$

ist von der Auslösung an gerechnet. Setzt man noch:

$$n = \frac{e}{m} \mathfrak{H},$$

lautet die allgemeine Lösung:

$$x = \frac{\mathfrak{E}_y}{\mathfrak{H} n} (nt - \sin nt) + \frac{\mathfrak{E}_x}{\mathfrak{H} n} (1 - \cos nt),$$

$$y = -\frac{\mathfrak{E}_x}{\mathfrak{H} n} (nt - \sin nt) + \frac{\mathfrak{E}_y}{\mathfrak{H} n} (1 - \cos nt).$$

Aus der ersten Gleichung berechnet sich dann das zugehörige  $x$ , die freie Weglänge des Elektrons. Für kleine  $nt$  läßt sich entwickeln:

$$\cos nt = 1 - \frac{n^2 t^2}{1 \cdot 2}, \quad \sin nt = nt - \frac{n^3 t^3}{1 \cdot 2 \cdot 3}.$$

Der erste Ausdruck fällt weg. Die Lösung vereinfacht sich zu:

$$(1) \quad X = \mathcal{E}_x \frac{e}{m} \frac{t^2}{2}.$$

Wenn der Gleichgewichtszustand erreicht, die Elektrometeraufladung vollendet ist, so wird der Hallstrom in Richtung der  $y$ -Achse und damit auch die freie Weglänge:  $y = 0$ . Dann ist:

$$\frac{\mathcal{E}_y}{\mathcal{E}_x} = \frac{nt - \sin nt}{1 - \cos nt}.$$

Und für kleine  $nt$ :

$$(2) \quad \frac{\mathcal{E}_y}{\mathcal{E}_x} = \frac{nt}{3} = \frac{1}{3} \cdot \frac{e}{m} \mathfrak{H} t.$$

Eliminiert man nun daraus mittels Gleichung (1):

$$t = \sqrt{\frac{2mx}{\mathcal{E}_x e}},$$

so folgt:

$$(3) \quad \begin{cases} \mathcal{E}_y = \frac{\mathcal{E}_x}{3} \cdot \frac{e}{m} \cdot \mathfrak{H} t = \frac{\mathcal{E}_x}{3} \cdot \frac{e}{m} \cdot \mathfrak{H} \sqrt{\frac{2mx}{\mathcal{E}_x e}}. \\ \mathcal{E}_y = \frac{\mathfrak{H}}{3} \sqrt{\frac{2ex}{m}} \sqrt{\mathcal{E}_x}. \end{cases}$$

**5. Vergleich zwischen Theorie und Experiment  
und Berechnung der freien Weglänge, der Stoßzeit  
und der Geschwindigkeit der Elektronen (vgl. Kurve I und IV).**

Die Theorie ergibt in Übereinstimmung mit dem Experiment Proportionalität von Halleffekt und Magnetfeldstärke (I u. IV). Ohne weiteres verständlich ist auch die Unabhängigkeit der Hallspannung von der Stromstärke, soweit sie nur durch Veränderung der Beleuchtungsstärke hervorgerufen wird (Kurve III und VI).

Die Kurve III zeigt für schwache Stromstärken ein allmähliches Ansteigen bis zum Grenzwert. Dieser erste Teil der Kurve wird wahrscheinlich durch sekundäre Umstände bedingt sein.

Die Kurven II und V zeigen die Abhängigkeit der Hallspannung von der angelegten Spannung  $\mathcal{E}_x$ . Man sieht, daß  $\mathcal{E}_y$  zunächst proportional ist. Das bedeutet nach Gleichung (3), daß die freie Weglänge  $x$  proportional  $\mathcal{E}_x$  ist. Nach Gleichung (1) ist:

$$\frac{dx}{dt} = v = \mathcal{E}_x \frac{e}{m} t = \sqrt{2 \mathcal{E}_x \frac{e}{m} x},$$

es würde also die freie Weglänge  $x$  proportional der Geschwindigkeit sein.

Bei höheren Werten von  $\mathcal{E}_x$  wird aber nach den Kurven II und V  $\mathcal{E}_y$  konstant. Dies kann nach Gleichung (3) nur eintreten, wenn  $x$  proportional  $1/\mathcal{E}_x$  ist. Dies würde bedeuten, daß  $v$  konstant ist. Dies widerspricht der Beobachtung, daß der Strom mit zunehmender Spannung größer wird.

Das Konstantwerden von  $\mathcal{E}_y$  ist daher nicht ohne weiteres verständlich.

Aus den Gleichungen (1), (2), (3) lassen sich mittlere Stoßzeit, freie Weglänge und Geschwindigkeit der Elektronen berechnen. Nach Fig. 3 ist z. B. für den Diamanten:

elektrische Feldstärke: 4000 Volt,

Hallspannung: 62 Volt,

Magnetfeldstärke: 4000 Gauss.

$$\frac{\mathcal{E}_y}{\mathcal{E}_x} = \frac{nt}{3} = \frac{1}{3} \frac{e}{m} \hbar t = \frac{62}{4000} = 0,015,$$

$$t = \frac{0,045}{\frac{e}{m} \cdot \hbar} = \frac{45}{1000 \cdot 1,7 \cdot 10^7 \cdot 4000} = 10^{-12} \text{ sec},$$

$$x = \mathcal{E}_x \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{t^2}{2} = \frac{4000}{2} \cdot 10^8 \cdot 1,7 \cdot 10^7 \cdot 10^{-24} = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm},$$

$$v = \frac{dx}{dt} = \mathcal{E}_x \frac{e}{m} \cdot t = 4000 \cdot 10^8 \cdot 1,7 \cdot 10^7 \cdot 10^{-12} \\ = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm/sec.}$$

Man kommt zu denselben Größen, wenn man andere Daten aus anderen Figuren kombiniert. Für ZnS ergeben sich Werte derselben Größenordnung. Die Elektronenleitung im Kristall geschieht also weder durch Weiterreichen der einmal ausgelösten Elektronen von einem Atom zum Nachbaratom, noch durch freies Fliegen bis zur Anode. Die freie Weglänge im Diamanten ist von der Größenordnung  $10^{-6}$ , der Kernabstand im Diamantgitter von der Größenordnung  $10^{-8}$ . Also verliert das Elektron etwa an jedem 100. Atom seine Geschwindigkeit.

## 6. Über den Elektronenstrom durch dunkle Kristallteile.

Aus den Arbeiten von Gudden und Pohl ist bekannt, daß die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen auch durch dunkle Kristallteile hindurchwandern können. Es wäre von

Interesse, etwas über den Leitungsmechanismus dieses „Stromes im Dunkeln“ auszusagen.

Es wurde zuerst qualitativ der Einfluß einer verschiedenen Beleuchtung längs des Kristalls auf den lichtelektrischen Strom untersucht. Der Strom im vollbelichteten Kristall wurde gemessen. Dann wurde ungefähr die Hälfte des Kristalls mit einem Kartenblatt senkrecht zur Stromrichtung gegen das Licht abgedeckt. Der Strom sank nicht auf die Hälfte, sondern auf einen kleineren Bruchteil, ein Fünftel bis ein Zehntel des ursprünglichen Stromes. Bemerkenswert war dabei, daß der Strom immer stärker war, wenn die Kathode am belichteten Ende des Kristalls lag. Eine Meßreihe sei herausgegriffen (Strom im willkürlichen Maße):

Tabelle 7.

Belichtung	voll		links		rechts							
			halb bedeckt									
Hauptspannung	+	-	-	+	+	-	-	+				
Strom	185		170		20		17		27		31	

Ähnliches ergab sich, wenn ein Drittel oder zwei Drittel des Kristalls bedeckt wurde.

Es wurde weiter die Änderung der Potentialverteilung durch folgende Versuchsanordnung gemessen. Eine Hochspannungsbatterie lag, in der Mitte geerdet, am Kristall. Die Hallelektroden standen in der Mitte derselben gegenüber, also an einer Stelle, wo das Potential gegen Erde ungefähr Null war. Es bewährte sich nicht, das Potential mit einem Braunschen Elektrometer zu messen. Benutzt wurde der Halleffekt auf folgende Weise. Die Hallelektroden lagen an den Quadranten eines Quadrantelektrometers in Quadrantschaltung. Die Hilfsspannung an der Nadel wurde so lange geändert, bis der Ausschlag Null wurde bzw. sich umkehrte, wenn das Magnetfeld eingeschaltet war. Dann war das Potential an den Hallelektroden gleich der Hilfsspannung. Das war eine sehr empfindliche Spannungsmessung. Sie war bei genau gegenüberstehenden Elektroden zugleich eine Gewähr für ausreichende Homogenität des Kristalls und Homogenität der Beleuchtung.

Versuchsskizze (s. Fig. 4):

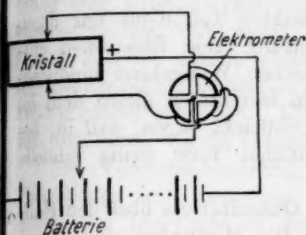


Fig. 4.

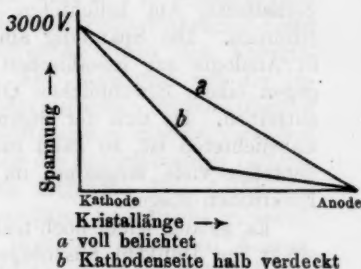


Fig. 4a.

Der Kristall war 8,5 mm lang. Die angelegte Spannung betrug 3500 Volt. Wurde nun der Kristall rechts oder links halb abgedeckt, so stieg die Spannung an den Schneiden gewaltig. Das ganze Potentialgefälle wurde bis auf einige 100 Volt auf den dunkeln Teil zusammengedrängt (Fig. 4a): Der Spannungsabfall längs des voll- und halbbelichteten Kristalls ist graphisch aufgetragen.

Es wurde weiter versucht, Spannung und Strom in Einklang zu bringen (s. Tab. 8).

Tabelle 8.

Belichtung	voll		links halb rechts halb bedeckt			
	+	-	+	-	+	-
Strom	170	158	26	20	92	85
Spannung i. d. Mitte	~	0	-1200	+1250	+ 950	-1000
Spannungsdifferenz am dunklen Teil			2950	3000	2700	2750
Spannungsdifferenz a belichteten Teil			550	500	800	750

Das kann man so deuten: Durch Abdecken des halben Kristalls sinkt die Trägerzahl auf die Hälfte. Die Feldstärke am belichteten Teil sinkt von 4100 Volt pro Zentimeter auf etwa ein Viertel bis die Hälfte. Also sinkt der Strom auf ein Achtel bis ein Viertel. Oder einfacher gesagt: Die Spannung am belichteten Kristall sinkt bei gleicher Lichtdichte pro Quadratcentimeter von 3500 auf 500 bzw. 750 Volt/cm. Entsprechend sinkt der Strom.

Es scheinen also nur Spannungs- und Beleuchtungsverhältnisse am belichteten Kristallteil den Strom zu bestimmen. Die Spannung am dunklen Teil dient nur dazu, in Analogie zur metallischen Leitung freie Elektronen entgegen einem gewöhnlichen Ohmschen Widerstand hindurchzutreiben. Da nun der Strom im belichteten gleich dem im unbelichteten ist, so kann man vielleicht sagen, daß im belichteten viele langsame, im dunklen Teile wenig schnelle Elektronen fliegen.

Es gelang leider noch nicht, Quantitatives über den Halleffekt im Dunkeln auszusagen. Die Messungen sind darum so schwierig, weil am belichteten Kristallteil immer nur wenig Spannung liegt, so daß der Strom sehr klein wird. Vergrößerung der Spannung hilft nichts, da das Potentialgefälle sofort wieder in der Hauptsache nach dem dunklen Teil rückt, wo schließlich der elektrolytische Dunkelstrom auftritt.

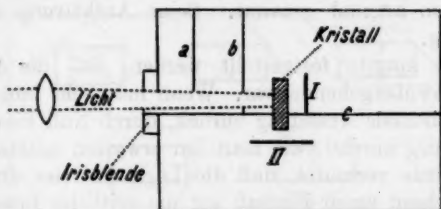
**7. Nachweis, daß der Elektronenstrom durch dunkle Kristallteile nicht durch diffus reflektiertes Licht erklärt werden kann.**

Ein Zweifel daran, ob die Elektronen wirklich durch die dunklen Kristallstellen hindurchwandern können, schien noch berechtigt. Wenn man nur einen schmalen Streifen des Kristalls mit Quecksilberlicht bestrahlt, so erscheint nicht nur dieser Streifen, sondern der ganze Zinkblendekristall in einem gelbgrünlichen Lichte. Es ist kein Fluoreszenzlicht, denn ein ZnS-Kristall leuchtet nicht, wenn man ihn mit der Hg-Lampe durch einen Ultraviolettfilter hindurch bestrahlt, was aber z. B. ein kleines Quarzprisma in demselben Strahlengang doch tat, ein Zeichen, daß genügend Intensität an kurzwelligem Licht vorhanden war. Der Kristall wurde vielmehr durch diffus nach der Seite hinaus reflektiertes Licht erleuchtet. Es tauchte die Frage auf, ob nicht dieses Licht die Ursache der Leitung durch die bedeckten, nicht vom direkten Strahlengang getroffenen Kristallteile sein könnte. Bei dem Versuch, der das entschied, wurde von folgender Tatsache ausgegangen: Lichtelektrisch am stärksten wirksam sind nur Wellenlängen, die wenig von dem durchstrahlten Kristall absorbiert werden. Die Kurve der spektralen Erregungsverteilung hat ihr Maximum vor der langwelligen Grenze der optischen Absorption, wie aus den Arbeiten der Herren Gudden und Pohl hervorgeht.



Lichtelektrisch unwirksames Licht wird also in geringer Tiefe schon vom Kristall absorbiert, lichtelektrisch wirksames Licht durchsetzt ihn, nur wenig geschwächt durch den Energiebetrag, der den Strom erzeugt. Also kann man von der Intensität des durchgegangenen Lichtes auf seinen lichtelektrischen Wirkungsgrad schließen. Die entstehenden Ströme verhalten sich annähernd wie die Intensitäten des durchgehenden Lichtes.

Die Versuchsanordnung war folgende: Das Licht der Quarzlampe trat, von einer Quarzlinse konvergent gemacht, durch eine Irisblende in einen inwendig schwarzen Kasten. Hier traf es auf einen halbverdeckten ZnS-Kristall, hinter



*a, b, c* lichtdichte Wände.

*I u. II* Stellung der photographischen Platte im direkten und gestreuten Licht.

Fig. 5.

dem eine photographische Platte stand. Die dunkle Hälfte des Kristalls ragt, ringsherum sorgfältig in Samt lichtdicht eingelegt, mit dem Ende durch ein schwarzes Kartenblatt, hinter dem ein anderer Teil derselben photographischen Platte der Bestrahlung ausgesetzt werden konnte (vgl. Fig. 5).

In der zweiten Stellung der Platte wurde so lange belichtet, bis die Schwärzung annähernd gleich derjenigen in der ersten Stellung war. Um ein Resultat herauszugreifen: Belichtungszeit in Stellung 1:  $\frac{1}{5}$  Sekunde, in 2: 120 Sekunden, in 2 also 600mal so groß wie in 1. In ganz grober Annäherung kann man sagen, daß die Intensität des direkten Lichtes mehrere hundert Male so groß ist wie die des seitlich zerstreuten. Also kann die Leitfähigkeit im dunklen Kristall unmöglich als durch das gestreute Licht entstanden erklärt werden. Es war bei diesem Verhältnis der Intensitäten nicht einmal nötig, durch Anbringung von Schwärzungsmarken auf der Platte den Exponenten der Schwarzschildschen Strahlungsformel

$S = I \cdot t^p$ , zu bestimmen; worin  $S$  die Schwärzung,  $I$  die Intensität,  $t$  die Zeit und  $p$  den Schwarzschild'schen Exponenten bedeutet, der in dem benutzten Wellenlängenbereich so gut wie konstant ist und ungefähr neun Zehntel beträgt.

**8. Der anomale Halleffekt und vergebliche Versuche, ihn durch Kristallorientierung oder ungleichmäßige Belichtung zu erklären.**

Es kommt oft vor, daß sich der Halleffekt mit dem Magnetfelde nicht umkehrt. Das ist häufig bei Zinkblende der Fall. Die Elektronen wandern also manchmal der beschleunigenden magnetischen Kraft entgegen. Der Effekt wurde dann anomal genannt. Seine Aufklärung schien vor allem nötig.

Zuerst konnte festgestellt werden, daß die Anomalität nur eine vorübergehende war. Wenn man sehr lange wartete, ging der anomale Ausschlag zurück, durch Null hindurch und wurde richtig normal, wie man ihn erwarten mußte.

Es wurde vermutet, daß die Lage der vier dreizähligen, polaren Achsen einen Einfluß auf die seitliche Bewegung der Elektronen hat, weil auf der dreizähligen Achse der Abstand eines Zn-Atoms vom S-Atom doppelt so groß ist, wie der Abstand des letzteren vom nächsten Zn-Atom. Da die durch die einzelnen Atome gehenden Ebenen, die senkrecht zur dreizähligen Achse stehen, immer mit derselben Atomart besetzt sind, so entstehen elektrische Doppelschichten, durch welche gewisse Vorzugsrichtungen für Elektronen gegeben sein könnten. Um das zu prüfen, wurde mit einer verhältnismäßig primitiven, aber genügend genau arbeitenden Schleifvorrichtung ungefähr 20 Kristalle nacheinander so in die immer angewendete Streichholzsachtelform geschliffen, daß die Achsen alle möglichen ausgezeichneten Orientierungen zur Strom- und Magnetfeldrichtung hatten. Das war sehr schwierig und langwierig bei der Sprödigkeit des Materials und im Hinblick auf die oben geschilderten Anforderungen, die schon beim einfachen Halleffekt an die Kristalle gestellt werden mußten. Da vier dreizählige Achsen vorhanden sind, die gegeneinander dieselbe Neigung haben wie die Höhen eines Tetraeders, so war die Lage der Achsen gegen die Feldvektoren immer sehr verwickelt. Kristalle mit folgenden Achsenlagen wurden hauptsächlich untersucht (vgl. Fig. 6):

Dabei bedeuten die ausgezogenen Pfeile Achsen, die in der Papierebene liegen, die punktierten Pfeile dagegen die zusammenfallenden Projektionen zweier Achsen, von denen die eine nach oben, die andere nach unten unter einem Winkel von  $60^\circ$  aus der Papierebene hinausschaut. Die dünn ausgezogenen Linien bedeuten die Umrissse der Rhombendodekaderfläche der Kristallform von ZnS.

Die mühsamen und zahlreichen Messungen konnten eine Erklärung für den anomalen Halleffekt bei ZnS nicht bringen. Bei allen Achsenorientierungen fanden sich Kristalle, die den schönsten und richtigsten Halleffekt zeigten. Der

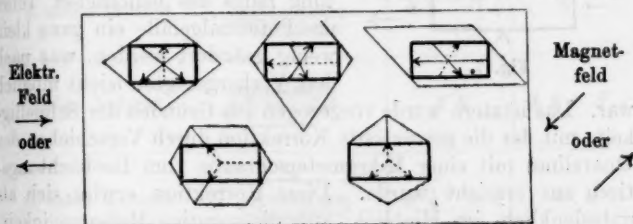


Fig. 6.

anomale Effekt trat anscheinend völlig willkürlich auf, oft gerade da, wo er erwartet wurde und umgekehrt. Es wird daher verzichtet, das Tatsachenmaterial anzugeben.

Der Verdacht, den anomalen Effekt zu verursachen, fiel nun auf das Licht der Quecksilberdampflampe. Selbst bei gleichmäßiger Beleuchtung konnte eine örtliche Verschiedenheit der Absorption, verursacht etwa durch geringe, natürlich nicht mehr sichtbare Schwankungen in der Eisensulfidbeimischung, eine Verschiedenheit des Potentialgefälles, Raumladungen im Kristall usw. hervorrufen, was den normalen Halleffekt verhindern oder stören müßte. Die in der Hauptstromrichtung gemachten künstlichen Variationen von Strom und Spannung (vgl. Abschnitt 6), wurden nun systematisch auf den durch das Magnetfeld erzeugten Hallstrom übertragen, in der Hoffnung, den anomalen Halleffekt auf diese Weise klären zu können. Es wurden Kristalle genommen, die einen normalen Halleffekt zeigten. Dann wurde der halbe Kristall abgedeckt, aber jetzt nicht mehr senkrecht

zur Hauptstromrichtung, sondern parallel derselben, so daß also einmal die eine Hallelektrode, das andere Mal die andere im Dunkeln war (vgl. Fig. 7).

Es floß also in der unteren Kristallhälfte beispielsweise ein Strom, in der oberen nicht. Da das Potentialgefälle im Dunkeln ein wenig anders ist als im Licht, mußte, damit an beiden Hallelektroden gleiches Potential herrschte, entweder die eine um ein kleines aus der symmetrischen Stellung

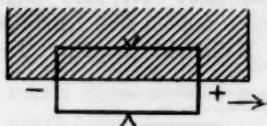


Fig. 7.




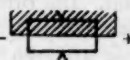
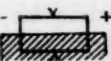
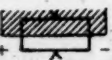

heraus versetzt werden, oder es mußte durch Herstellung einer kleinen Inhomogenität der Beleuchtung längs des belichteten Teiles das Potentialgefälle ein ganz klein wenig geändert werden, was nach dem Vorhergesagten leicht möglich

war. Das letztere wurde vorgezogen aus Gründen der Schnelligkeit, mit der die gewünschte Korrektur durch Verschieben der Quarzlinse mit einer Mikrometerschraube vom Beobachtungstisch aus erreicht wurde. Diese Korrektur erwies sich als unbedenklich im Hinblick auf die sonstige Meßgenauigkeit. Nachdem man sich jedesmal davon überzeugt hatte, daß der Halleffekt im vollbelichteten Kristall normal war, wurden Gruppen von je acht Messungen gemacht. Einmal wurde die obere, einmal die untere Hälfte des Kristalls zugedeckt und dabei das Magnetfeld und die Hauptspannung umgekehrt. Ein Beispiel sei gegeben (vgl. Tab. 9 S. 469).

Die Richtung des Pfeiles gibt die Richtung des Elektronen-Hallstromes an. *N* bedeutet normal, *A* bedeutet anomal. Wo beide nebeneinander stehen, tritt erst ein anomaler, dann ein normaler Effekt auf. Von je zwei Effekten war immer einer vorübergehend anomal. Bei Fall 1 und 2 scheinen die Elektronen vorübergehend anomal in das Helle abzufließen, bei 3 und 4 dagegen ins Dunkle. 3 widerspricht 2, und 4 widerspricht 1, wenn man nur einen Einfluß der Beleuchtung annehmen wollte.

Dieselben Versuche wurden beim Diamanten gemacht, der sonst keinen anomalen Effekt zeigte. Der anomale Effekt trat auch hier auf und ebenfalls in sich widersprechenden Paaren. Man müßte zur Erklärung des anomalen Effektes zu der ungleichmäßigen Belichtung noch eine weitere Be-

Tabelle 9.

Magnetfeldrichtung			
voll belichtet		$N \downarrow$	$N \uparrow$
1. oben bedeckt		$N \downarrow$	$A \downarrow \quad N \uparrow$
2. unten bedeckt		$A \uparrow \quad N \downarrow$	$N \uparrow$
3. oben bedeckt		$N \uparrow$	$A \uparrow \quad N \downarrow$
4. unten bedeckt		$A \downarrow \quad N \uparrow$	$N \downarrow$

dingung hinzunehmen, etwa die Kristallorientierung. Das ist aber schlecht möglich, da man wohl noch bei der Zinkblende, aber nicht mehr beim Diamanten von einer Orientierung reden kann. ■

Von einer weiteren Verfolgung dieser Arbeiten mußte vorläufig abgesehen werden.

#### 9. Vorgeblicher Versuch, eine Änderung des Diamagnetismus durch Bestrahlung nachzuweisen.

Es liegt nahe, bei der Erklärung des Mechanismus der lichtelektrischen Leitung die Frenkelsche Theorie der metallischen Stromleitung heranzuziehen. Danach beruht die „Freiheit“, d. h. die leichte Verschieblichkeit der Valenzelektronen der Atome im Metallgitter auf der großen Exzentrizität der Ellipsenbahnen derselben. Bei Kalium und Natrium sind die Aphelradien der Valenzelektronen doppelt so groß wie die Abstände vom Nachbaratom. Deshalb ist eine Quantenbewegung um das Vateratom unmöglich. Das Valenzelektron wird von einem Atom zum anderen auf Bruchstücken von

Quantenbahnen wandern. Bei Stoffen, deren Nachbaratome sich in entgegengesetzten Phasen befinden, wie das Frenkel beim Diamanten als möglich annimmt, kreisen die Valenzelektronen um dasselbe Atom, daher leiten diese Stoffe den Strom auch nicht. Vielleicht kann man im Hinblick auf die lichtelektrische Leitfähigkeit nun so weiter schließen: Durch Absorption eines Energiequantums springt das Valenzelektron auf eine höhere Quantenbahn. Die Bindung an den Atomrumpf ist nun so klein und der Bahnradius so groß, daß das Elektron in die Wirkungssphäre eines anderen Atoms kommt, um das es nun einmal oder auch mehrere Male kreist, um dann wieder weiterzuwandern. Damit würde das Valenzelektron zu einem Leitungselektron. Derartige Vermutungen sind zwar verlockend, aber gewagt, da sie noch jeder experimentellen Grundlage entbehren.

Da die kreisenden Elektronen aber zugleich den magnetischen Zustand eines Atoms bestimmen, so ist eine Änderung ihrer Bahn durch Quantensprung infolge Absorption der erregenden Frequenz gleichbedeutend mit einer Änderung des magnetischen Zustandes. Diese Änderung könnte einmal in einer Vergrößerung des Diamagnetismus bestehen, wenn etwa zwei Elektronen verschiedener Umlaufrichtung auf höhere Bahnen gehoben werden. Es könnte aber auch eine Verringerung des Diamagnetismus erwartet werden, wenn nämlich das lichtelektrisch freigemachte Leitungselektron das ihm zugeordnete Elektron entgegengesetzter Umlaufrichtung in magnetischer Hinsicht nicht mehr kompensiert und das angeregte Atom also ein magnetisches Moment bekommt. Ein belichteter Diamant müßte sich jedenfalls in einem starken Magnetfeld anders einstellen, als wenn er unbelichtet wäre.

Um das zu prüfen, wurde folgender Versuch gemacht: An einem dünnen Quarzfaden von einigen  $\mu$  hing ein 10 cm langes Glasstäbchen, das am oberen Ende ein Spiegelchen zur Beobachtung mit Fernrohr und Skala trug und an das unten ein großer Tafeldiamant von 13,7 mm Größe und 7 Karat Gewicht angekettet war. Der Quarzfaden war an einem Torsionsknopf befestigt. Die ganze Anordnung hing zum Schutze gegen Luftströmungen in einem Glasrohr. Der Diamant konnte von einer Quarzlampe mittels einer Anordnung von Quarzlinsen und Prismen senkrecht zu seiner Oberfläche

bestrahlt werden. Die ganze Anordnung wurde so zwischen die Kegelpolschuhe eines großen Elektromagneten gehängt, daß der Diamant in die Verbindungslinie der Polspitzen zu hängen kam. Dann wurde das Magnetfeld von etwa 25000 Gauss eingeschaltet. Der Diamant stellte sich, da er diamagnetisch ist, senkrecht zu der Verbindungslinie der Polschuhe ein. Durch Torsion des Aufhängeknopfes um etwa  $3000^{\circ}$  wurde er um  $45^{\circ}$  aus seiner Lage herausgedreht. Diese Stellung ist am empfindlichsten für Änderungen des magnetischen Zustandes. Dann wurde er bestrahlt.

Der erwartete Effekt trat nicht ein. Es ist fraglich, ob die Versuchsbedingungen noch erheblich empfindlicher gemacht werden können. Vielleicht ist der Effekt überhaupt nicht zu bekommen, da beim lichtelektrischen Strom nur sehr wenig Atome angeregt werden.

#### 10. Das Hineinschießen von Kathodenstrahlelektronen in den Kristall.

Da offenbar im dunklen Kristallteil befindliche Elektronen von einer angelegten Spannung weggeführt werden können, scheint die Frage der Elektronenleitung im Kristall zu einem Problem des Hineinbringens von freien Elektronen in den Kristall zu werden. Es wurde darauf der Versuch gemacht, Kathodenstrahlen im Vakuum in einen Kristall, an dem Spannung liegt, hineinzuschießen.

Versuchsanordnung: Eine einfache Kathodenröhre mit seitlicher Anode wurde durch Kapsel-, Vollmer- und Diffusionspumpe evakuiert. Zur Druckregulierung war sie durch eine Kapillare mit einem Zwischenvakuum verbunden. Betrieben wurde die Röhre von einer 16plattigen Influenzmaschine oder einem Induktorium. Für kleine Spannungen und große Intensitäten wurde eine Glühkathodenröhre benutzt. Die Kathodenstrahlen durchliefen einen metallischen, geerdeten Zylinder und traten in den Kanal eines metallischen Messingblockes ein, der besonders geerdet war und trafen auf eine etwa 2 mm dicke Kristallplatte, die außen auf dem Messingblock aufgekittet war, und das Rohr nach außen abschloß. Die Kathodenstrahlen würden den Kristall, der ja isoliert, im Augenblick auf die Spannung der Röhre aufladen; denn im günstigsten Falle wird ein verschwindend kleiner Bruchteil



derselben eindringen und eine Leitung hervorrufen. Der bei vorliegender Anordnung auf den Kristall treffende Kathodenstrahlstrom wurde einmal gesondert gemessen und von der Größenordnung  $10^{-5}$  Ampere gefunden, also 10000mal größer als lichtelektrische Ströme in Kristallen beobachtet werden. Durch die Aufladung entsteht eine hohe Spannung am Kristall, die weit über der kritischen Grenze des einsetzenden Dunkelstromes liegt, der alle Messungen unmöglich macht und den Kristall zerstört. Deshalb wurde die Seite des Kristalls, auf die die Kathodenstrahlen aufprallen, durch Kathodenzerstäubung schwach versilbert, und zwar so, daß der ZnS-Kristall noch vollkommen durchsichtig war und im auffallenden Lichte einen Spiegel zeigte. Der Silberbelag stellt einen guten Kontakt mit dem durchlochtem Messingblock her und leitet die überschüssigen Elektronen zur Erde ab. Nur die Elektronen, die vermöge ihrer Geschwindigkeit den dünnen Silberspiegel durchschlagen, können in den Kristall wirklich eindringen und als freie Elektronen umherirren. Der Belag mußte öfter erneuert werden, da die aufprallenden Elektronen nach kurzer Zeit alles Silber restlos verdampften und der Kristall wieder isolierte. Auf die Außenseite des Kristalls war als Elektrode ein Stanniolstück gegenüber dem Kanal aufgeklebt, von dem eine sorgfältig in Metallrohre gelegte Leitung über ein empfindliches Galvanometer zu dem einen Ende einer Hochspannungsbatterie führte, die am anderen Ende geerdet war. Damit war die alte Versuchsanordnung, der übliche Stromkreis, wieder hergestellt: Der Messingblock als die eine geerdete Elektrode, Kristall, Stanniolelektrode, Galvanometer, Batterie, Erde.

Folgende Vorversuche wurden gemacht:

1. Der Kristall isolierte ohne Kathodenstrahlen vollkommen.
2. Bei Bestrahlung mit einer Nernstlampe von außen zeigte er einen lichtelektrischen, stationären Primärstrom von etwa  $30 \cdot 10^{-10}$  Ampere.
3. Führt man die Leitung von der äußeren Elektrode über das Galvanometer direkt zur Erde, also ohne Spannung an den Kristall zu legen, und beschoß nun mit Kathodenstrahlen, so zeigte sich im Galvanometer kein Ausschlag, auch nicht bei längerer Bestrahlung.

Damit schien bewiesen, daß reine Versuchsbedingungen vorlagen, und daß Störungen nicht mehr möglich sein konnten.



Nun wurden bei einer anliegenden Spannung von etwa 1000 Volt am Kristall Kathodenstrahlen von etwa 10000 Volt Geschwindigkeit draufgeschickt. Der erwartete Effekt trat deutlich ein, als ein Strom von der Größe  $3 - 30 \cdot 10^{-10}$  Amp., je nach Dicke des Silberbelages. Bei stärkerer Bestäubung blieb der Effekt aus, wie zu erwarten war. Es war dabei ganz gleich, ob man außen an den Kristall das positive oder das negative Ende der Batterie anlegte. Mit anderen Worten: Die einmal in den Kristall eingedrungenen freien Elektronen werden von der angelegten Spannung je nach dem Vorzeichen in der Richtung oder entgegen der Richtung der auftreffenden Kathodenstrahlen fortgeführt. Ob man die Primärelektronen allein oder von diesen ausgelöste Sekundärelektronen für die Leitung verantwortlich macht, ist völlig gleichgültig. Auf jeden Fall muß jedes abgewanderte Elektron ersetzt werden. Die Abhängigkeit dieses Effektes von der Kristalldicke, Größe der Spannung und der Röhrenspannung hätten noch untersucht werden können. Wegen der Undefiniertheit der Dicke des Silberspiegels wäre mit dem Resultat jedoch nicht viel anzufangen. Bei einem diesbezüglichen Versuch mit einer Glühkathodenröhre setzte der Effekt bei etwa 5000 Volt Röhrenspannung meßbar ein und stieg mit der Spannung stark an. Bei 20000 Volt waren starke Ströme der Größenordnung  $10^{-6}$  Amp. wie beim gewöhnlichen lichtelektrischen Effekt vorhanden. Daß der neue Effekt wirklich dem lichtelektrischen Primärstrom entspricht, ist zwar wahrscheinlich, könnte aber erst behauptet werden, wenn es gelänge, einen Halleffekt derselben Größe zu finden wie beim Lichtstrom. Es wird aber technisch sehr schwierig sein, mit Kathodenstrahlen in starken magnetischen Feldern von mehreren tausend Gauss einwandfrei zu arbeiten.

Im Anschluß daran wurden dieselben Versuche mit Kanalstrahlen gemacht. Es trat ebenfalls ein Effekt auf. Nach Messungen von Rausch von Trautenberg durchschlagen schon Kanalstrahlen von einigen tausend Volt Geschwindigkeit eine Goldfolie von  $0,3 \mu$ . Sauerstoffkanalstrahlen treten im untersuchten Bereich bis 20000 Volt ungeladen aus, erzeugen aber auf der den Kanalstrahlen abgewandten Seite Sekundärelektronen in solcher Anzahl, daß der galvanometrisch gemessene negative Strom derselben größer war als der positive

ungeschwächte Kanalstrahlstrom ohne Zwischenschaltung einer Goldfolie. Überträgt man diese Tatsache auf den vorliegenden Kanalstrahleffekt, so kann man zur Erklärung desselben anführen, daß vielleicht die von der Silberschicht nach dem Kristall zu austretenden Sekundär-Elektronen die Leitfähigkeit hervorrufen.

Es folgt hier eine Skizze der Versuchsanordnung und eine Übersicht der Ergebnisse:

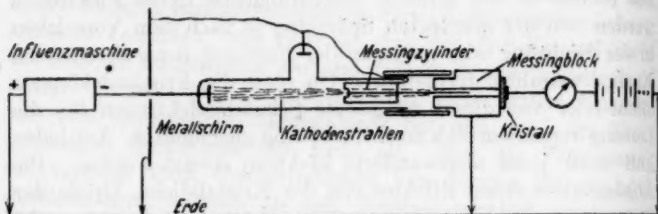




Fig. 8.

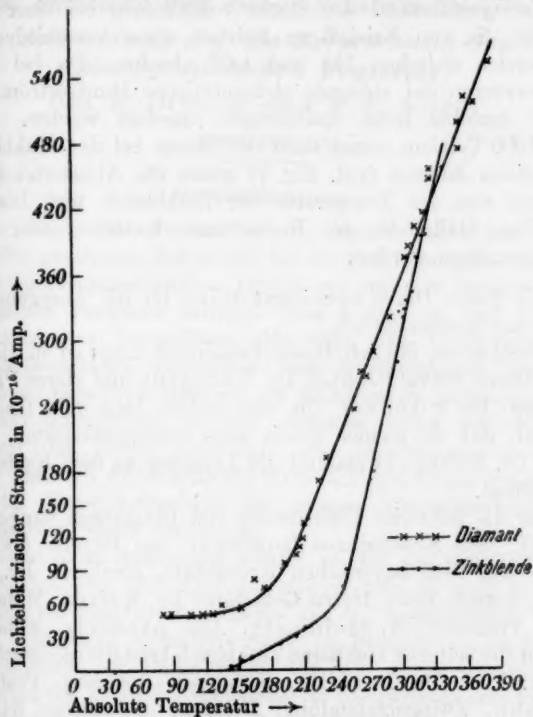
Tabelle 10.

Strahlen	→ +  - 1400 Volt	Strahlen	→ -  + 1400 Volt	
	↓ Erde		↓ Erde	
Ströme in $10^{-10}$ Amp.				
1. Influenzmaschine				
	Kathodenstrahlen	Kanalstrahlen	Kathodenstrahlen	Kanalstrahlen
Ohne } Spannung	0	0	0	0
Mit }	30	6	24	6
2. Induktor.				
	0	0	0	0
Ohne } Spannung	8	12	8	6
Mit }				

#### 11. Die Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Primärstromes von $-191^{\circ}$ bis $+80^{\circ}$ .

Bei Versuchen über die Temperaturabhängigkeit des Halleffektes mußte festgestellt werden, daß der lichtelektrische Primärstrom bei der Temperatur der flüssigen

Luft bei Zinkblende vollkommen, beim Diamanten bis auf einen Bruchteil verschwand. Deshalb erschien es nötig, erst einmal die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit selbst zu untersuchen. Der Kristall wurde zwischen zwei auf Hartgummi isolierte Messingelektroden gesetzt und entweder direkt in die flüssige Luft getaucht oder für höhere Temperaturen



Kurve VII.

mit einem doppelwandigen, heizbaren Ölthermostaten erwärmt. Die Temperaturmessung geschah mittels Thermoelement und, soweit als möglich, durch Thermometer. Daß die flüssige Luft etwa nicht das Licht absorbiert, wurde dadurch nachgewiesen, daß in den Strahlengang ein Dewargefäß mit flüssiger Luft gebracht wurde, bei dem ein Teil des Silberbelages ausgespart war. Wie zu erwarten war, wurde der

Strom nicht erheblich geschwächt. Es wurde dazu besonders reine flüssige Luft verwendet. Ein Diamant und mehrere ZnS-Kristalle wurden untersucht. Mit steigender Temperatur stieg der lichtelektrische Strom bei konstanter Beleuchtung und Spannung linear an. Von  $82^{\circ}$  bis etwa  $135^{\circ}$  absolut war der Strom beim Diamanten von der Temperatur unabhängig. Bei ZnS verschwand der Strom vollkommen bei einer Temperatur, die von Kristall zu Kristall etwas verschieden war im Bereich zwischen  $125$  und  $145^{\circ}$  absolut. Da bei tiefen Temperaturen der störende elektrolytische Dunkelstrom wegbleibt, konnten hohe Spannungen angelegt werden. Auch bei  $20000$  Volt/cm verschwand der Strom bei der Zinkblende. Die beiden Kurven (vgl. Fig. 7) geben die Abhängigkeit des Stromes von der Temperatur für Zinkblende und Diamant an. Der Halleffekt des Reststromes konnte bisher noch nicht gemessen werden.

Ich danke Herrn Geheimrat Wien für die Anregung und Förderung meiner Arbeit.

Desgleichen bin ich Herrn Geheimrat Lenard in Heidelberg, Herrn Privatdozenten Dr. Rüchardt und Herrn Privatdozenten Dr. Kirchner für das stetige fördernde Interesse dankbar, daß sie meiner Arbeit stets entgegenbrachten. Von Herrn Dr. Rüchardt stammt die Anregung zu dem Kathodenstrahleffekt.

Für die leihweise Überlassung von Diamanten danke ich: S. K. H. dem Kronprinzen Ruprecht von Bayern für Diamanten aus dem bayerischen Kronschatz, Freiherrn Dr. von Nägli, zurzeit Bern, Herrn Geheimrat Dr. Kaiser, München, Herrn Professor Dr. Steinmetz, Alte Akademie, München.

Für die seltenen kostbaren Zinkblendekristalle danke ich den Herren: Prof. Dr. Pardillo, Saragossa (Spanien), Professor Riemann, Zwingersammlung, Dresden, Geheimrat Rinne, Leipzig, Prof. Bielowsky, Berlin, Prof. Steinmetz, München.

Die schönsten und reinsten Stücke verdanke ich meinen lieben Bundesbrüdern: Geheimrat Öbecke, Techn. Hochschule, München, Generaldirektor Dr. Tausent, Santander, Spanien.

München, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 17. Juni 1925.)

## 2. Über die Ermittlung der Intensitätsverhältnisse in Systemen von Debye-Scherrer-Ringen.

### Anwendung auf die Erforschung des photographischen Prozesses;

von R. Blunck und P. P. Koch.

(Hierzu Tafel II.)

#### Vorbemerkungen.

In den letzten Jahren hat die Ansicht mehr und mehr an Boden gewonnen, daß es sich bei der Entstehung des latenten Bildes im photographischen Prozeß um eine Art inneren lichtelektrischen Prozesses handelt. Man nimmt an, daß bei der Belichtung des Bromsilbers, das nach den Untersuchungen von Wilsey<sup>1)</sup> ein Ionengitter vom Kochsalztypus darstellt, von einem negativen Bromion ein Elektron zu einem positiven Silberion überspringt, so daß atomares Silber zurückbleibt, während das Brom entweicht. Das so entstandene Silber würde dann als Silberkeim im Sinne Lüppto-Cramers wirken und die Entwickelbarkeit des ganzen Bromsilberkorns zu metallischem Silber vermitteln.

Wenn diese Auffassung richtig ist, für die viele indirekte Gründe sprechen, dann dürfte es möglich sein, sie einer direkten Prüfung zu unterziehen. Denn die im geschilderten Sinne durch Belichtung veränderte Stelle im Bromsilberkristall stellt eine Störung des Raumgitters dar, die durch die üblichen Methoden der Röntgenstrahlenanalyse nachweisbar sein könnte. Die auf der Hand liegenden Schwierigkeiten, herrührend einmal von dem bei den üblichen photographischen Verfahren vermutlich überaus geringen prozentischen Verhältnis der „Masse des latenten Bildes“ zur Gesamtmasse des Bromsilberkornes und herrührend ferner davon, daß die zur Untersuchung der Struktur benötigte Röntgenstrahlung ihrerseits Substanz des latenten Bildes schafft, scheinen nicht unüber-

1) R. B. Wilsey, Phil. Mag. 42. S. 262. 1921.

windlich zu sein. Denn man kann einmal das zu behandelnde Bromsilberkorn so klein wählen, daß der eben genannte Prozentsatz auf alle Fälle erheblich wird, und man kann ferner das Bromsilber den analysierenden Röntgenstrahl mittels eines Strömungsverfahrens so rasch passieren lassen, daß durch den Röntgenstrahl selbst Substanz des latenten Bildes nicht in merklicher Menge erzeugt wird.

Für die Untersuchung der Struktur des unbelichteten und belichteten Bromsilbers kommt zurzeit wohl hauptsächlich nur die Pulvermethode nach Debye und Scherrer<sup>1)</sup> in Betracht und zwar in einer Form, bei der nicht nur die geometrische Lage der Ringe festgelegt wird, sondern auch die Intensitätsverhältnisse in den Einzelringen und im Gesamtringsystem.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war es, zunächst ein derartiges photometrisches Meßverfahren auszuarbeiten, das sich vielleicht auch für mancherlei andere Fragen als brauchbar erweisen wird.

#### Meßverfahren.

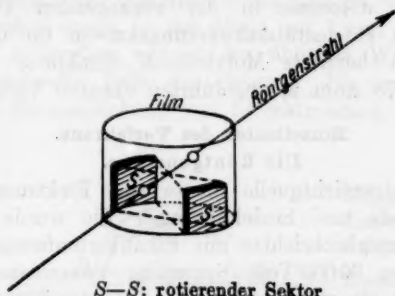
Wegen der vielen in die Augen springenden Vorzüge wurde eine Methode der photographischen Photometrie gewählt. Das Problem ist erledigt, sowie es gelingt, die auf den photographischen Aufnahmen des Ringsystems sich ergebenden Schwärzungen in Intensitäten des die Schwärzungen bedingenden Röntgenlichtes umzuwerten. Stellt man die Ringaufnahmen mit merklich monochromatischem Röntgenlicht her, dann ist diese Umwertung sogar ohne Benutzung besonderer „Intensitätsmarken“ möglich, da sich die Beziehung zwischen Intensität und Schwärzung für derartiges Licht als besonders einfach ergeben hat.<sup>2)</sup> Obwohl der einfache Verlauf der Schwärzungskurven für Röntgenlicht auch von späteren Beobachtern bestätigt worden ist, schien es aber doch noch einmal ratsam, die Ringaufnahmen so vorzunehmen, daß diese selbst die nötigen Daten enthielten, um die Reduktion der Schwärzungen auf Intensitäten direkt vorzunehmen.

1) P. Debye u. P. Scherrer, Göt. Nachr. 1916. Sitz. v. 4. Dez. 1915.

2) W. Friedrich u. P. P. Koch, Ann. d. Phys. 45. S. 399. 1914. Die Schwärzung als Funktion der Intensität des Röntgenlichtes aufgetragen, ist bis zu Schwärzungen von etwa dem Betrag 1,0 eine gerade Linie, d. h. für Röntgenstrahlen besteht — entgegen dem Verhalten der Platte gegenüber Licht — kein Schwellenwert.

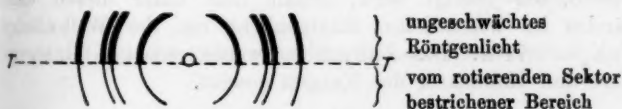
## Debye-Scherrer-Kamera mit Photometereinrichtung.

Deshalb wurde eine Kamera üblicher Konstruktion<sup>1)</sup> in der Weise ergänzt, daß in der unteren Hälfte ein rotierender Zylindersektor eingebaut wurde, den ein kleiner Hilfsmotor während der Aufnahme des Ringsystems in Umlauf hielt (Fig. 1). Mit dieser Kamera erhält man Ringaufnahmen nach Art der Fig. 2, bei denen die obere Hälfte stärker geschwärzt ist als die untere, wobei die Abstufung in der Schwär-



Debye-Scherrer-Kamera mit Photometereinrichtung.

Fig. 1.



Schema einer Ringaufnahme mit der Photometerkamera.

T-T: Trennungslinie verursacht durch den rotierenden Sektor.

Fig. 2.

zung durch die Öffnung des rotierenden Zylindersektors bedingt wird. Da die Gültigkeit des Talbotschen Gesetzes<sup>2)</sup>

1) Siehe z. B. Zsigmondy, Lehrb. d. Kolloidchemie. 3. Aufl. 1920. S. 396 (Anhang v. P. Scherrer).

2) Dieses wäre in der Helmholtzschen Fassung auf Röntgenstrahlen angewandt, etwa so zu formulieren: „Wenn eine Stelle einer photographischen Schicht von periodisch veränderlichem und regelmäßig in derselben Weise wiederkehrendem Röntgenlichte getroffen wird, so entsteht eine Schwärzung, die der gleich ist, welche entstehen würde, wenn das während einer jeden Periode eintreffende Licht gleichmäßig über die ganze Dauer der Periode verteilt wäre.“



für Röntgenstrahlen wiederholt nachgewiesen worden ist<sup>1)</sup>, ist das Intensitätsverhältnis zwischen dem oberen Teil der Ringaufnahme und dem unteren Teil bekannt und damit sind alle Daten gegeben, um die Intensitätsschwärzungskurve zu konstruieren. Ein Vorzug des Verfahrens besteht darin, daß Schwankungen in den Betriebsverhältnissen der benutzten Röntgenröhre auf das Ergebnis ohne Einfluß sind. Vorweg sei bemerkt, daß alle unter der Annahme der Gültigkeit des Talbotschen Gesetzes in der vorliegenden Untersuchung konstruierten Intensitätsschwärzungskurven für die zunächst ausschließlich benutzte Molybdän- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ . den auf S. 478 Anm. 2) angeführten linearen Verlauf ergaben.

#### Einzelheiten des Verfahrens.

##### Die Röntgenröhre.

Als Röntgenlichtquelle diente eine Elektronenröhre mit Molybdänanode und Siedekühlung.<sup>2)</sup> Sie wurde mit einem Hochspannungsgleichrichter mit Einankerumformer betrieben. Die bei etwa 80000 Volt Spannung gewonnene Strahlung wurde durch ein mit Zaponlack angerührtes Filter von 0,05 g Zirkondioxyd pro Quadratcentimeter weitgehend von der  $MoK_\beta$ -Linie ( $\lambda = 0,633 \text{ \AA}$ .) und dem Bremsspektrum befreit. Wie S. 485 gezeigt wird, erhält man unter diesen Umständen im wesentlichen Röntgenlicht von der Wellenlänge  $MoK_\alpha = 0,71 \text{ \AA}$ . Das Zirkonfilter wurde zwischen Röntgenröhre und Kollimator der Kamera gesetzt.

##### Die Kamera mit Photometereinrichtung.

Eine maßstäbliche Zeichnung der gegenseitigen Anordnung von Röntgenröhre und Kamera ist in der Fig. 3 wiedergegeben. Die Kamera war von der allgemein gebräuchlichen Form und in ihren Abmessungen einem von Scherrer<sup>3)</sup> angegebenen Modell nachgebildet. Der Radius der Kamera war 32 mm. Der Aufnahmefilm wurde fest gegen die innere Wand des Kameragehäuses C gepreßt. Dieses wurde zum Schutz gegen

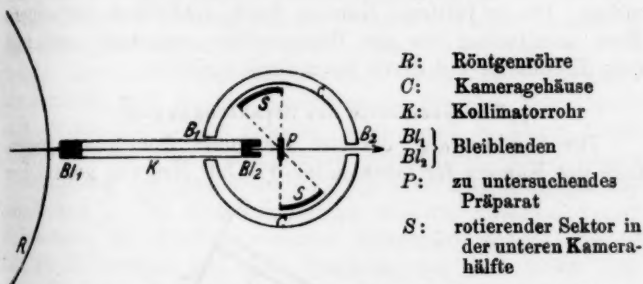
1) Siehe z. B. W. Friedrich u. P. P. Koch, Ann. d. Phys. 45. S. 399. 1914.

2) Die Röhre, die sich bei den Versuchen bestens bewährt hat, wurde dem Institut in freundlichster Weise von der Firma C. H. F. Müller, Hamburg, geschenkt, wofür auch an dieser Stelle nochmals herzlichst gedankt sei.

3) Siehe Anm. 1, S. 479.



Streuröntgenstrahlung oben und unten mit Bleiplatten abgedeckt. Das Kameragehäuse trug je eine Durchbohrung  $B_1$  und  $B_2$  zur Aufnahme des Kollimatorrohres und für den Austritt des Strahles aus der Kamera. Zum Schutz gegen optisches Licht wurde über den Aufnahmeilm ein Zylinder aus starkem schwarzen Papier geschoben, der gleichfalls je ein Loch für den Ein- und Austritt des Röntgenstrahls aufwies. Der justierbare Kollimator  $K$  bestand aus einem Messingrohr, das an den Enden mit Bleipropfen  $B_1$  und  $B_2$  versehen war. Die Bleipropfen waren in der Mitte auf 1 mm lichte Weite ausgebohrt. Außerdem war in der üblichen Weise das der Kamera zugewandte Ende der Bohrung  $B_2$  ein wenig aufgeweitet zur Herabdrückung von Streustrahlung.



Anordnung von Röntgenröhre und Kamera. (Maßstab 1 : 3).

Fig. 3.

Die das Kameragehäuse nach unten abschließende Bleiplatte war drehbar. Sie trug den Zylindersektor  $S$  aus Blei. Es standen 2 Sektorsysteme zur Verfügung mit den Schwächungsfaktoren 0,75 bzw. 0,88. Die Drehung erfolgte mit Hilfe eines Elektromotors. Es wurde mit Umdrehungszahlen des Sektors von etwa 30 pro Minute gearbeitet. Da die Röntgenapparatur 70 Impulse pro Sekunde lieferte, bestand keine Gefahr für Stroboskopeffekte.

#### Das Präparat.

In der Mitte der Kamera wurde das Präparat in Form eines Plättchens von etwa 0,25 mm Dicke angebracht. Die Plättchenform hat gegenüber der sonst meist verwendeten

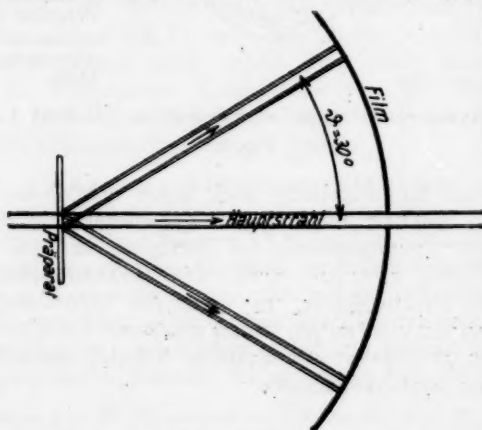
Stäbchenform den Vorteil, daß sich bei ihr die Intensitätsverteilung in den Debye-Scherrerringen aus den geometrischen Verhältnissen der Anordnung besonders einfach berechnen läßt (vgl. S. 489ff.).

#### Die Justierung.

Die Justierung der Apparatur wurde in folgender Weise vorgenommen: Zunächst wurde dafür gesorgt, daß das Präparat möglichst genau in der Mitte der Kamera stand und von dem senkrecht zur Kamaraachse gerichteten Röntgenstrahl in der Mitte senkrecht getroffen wurde. Darauf folgte die Justierung des Sektors. Der Sektor wurde so eingestellt, daß er beim Rotieren den Röntgenstrahl in der Kamera von unten gerade berührte, aber noch kein direktes Röntgenlicht abfiel. Die so justierte Kamera wurde schließlich auf einem Bock unmittelbar vor der Röntgenröhre aufgebaut und mit dem Kollimator auf deren Brennfleck gerichtet.

#### Die Geometrie des Strahlenganges.

Der Strahlengang, der sich bei dieser Anordnung innerhalb der Kamera für einen unter  $\vartheta = 30^\circ$  Neigung gegen den



Strahlengang in der Debye-Scherrer-Kamera. (Maßstab 1,5 : 1,0).

Fig. 4.

Hauptstrahl gelegenen Ring ergab, ist in der Fig. 4 dargestellt. Die Durchdringung Strahl—Plättchen hatte die Gestalt eines

flachen Kreiszyllinders von etwa 1,2 mm Durchmesser und 0,25 mm Höhe. Die von der Ausdehnung des Brennflecks und der Geometrie des Kollimators herrührende geringe Divergenz der Strahlen (etwa 80') wurde in der Figur nicht berücksichtigt.

#### Das Aufnahmeverfahren.

Als Aufnahmematerial dienten doppelt begossene Röntgenfilme der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin<sup>1)</sup> (Agfa-Röntgenfilme), die sich bestens bewährten. Insbesondere ergab sich für die benutzte Strahlung, daß der Bereich, innerhalb dessen Proportionalität zwischen Intensität des Röntgenlichtes und dadurch erzeugter Schwärzung gilt, sich bis über die Schwärzung 2 hinaus erstreckt, also bis zu den Schwärzungen, die für photographische Photometrie unter Benutzung registrierender Mikrophotometer zurzeit überhaupt in Betracht kommen. Die Filme wurden nach einer Schablone geschnitten und an der Austrittsstelle für den Hauptstrahl mit einem Korkbohrer gelocht. Eine nicht zu kleine Probe von demselben Film wurde für die spätere Entwicklung zwecks Bestimmung der Schleierschwärzung zurückgelegt („Schleierstückchen“). Die Expositionsdauer variierte zwischen 2 und 5 Stunden bei durchschnittlicher Röhrenstromstärke von 12 bis 15 Milliampere und einer Spannung von etwa 30000 Volt. Der Film wurde nach der Exposition zusammen mit dem Schleierstückchen in Metolhydrochinonentwickler unter ständiger Bewegung und häufigem Umkehren etwa 8 Minuten lang entwickelt, darauf fixiert und gewässert. Eine so gewonnene Aufnahme ist als Positiv auf der beigefügten Kopie dargestellt (vgl. Fig. 5, Taf. II).

Die untere Hälfte ist durch den rotierenden Sektor im Verhältnis 0,75 : 1 geschwächt.

In der oberen Hälfte des Films sieht man einen Schatten, herrührend von einem zur Bestimmung der Absorption dienenden Präparat. Dieses bestand aus dem gleichen Material und hatte die gleiche Dicke wie das zur Erzeugung der Ringe dienende

1) Der Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation Berlin, die uns die Filme kostenlos zur Verfügung stellte, sagen wir auch hier nochmals unseren herzlichsten Dank. Das uns erwiesene Entgegenkommen schätzen wir um so höher, als das Institut während der Inflation derartige Anschaffungen aus eigenen Mitteln nicht machen konnte.

Präparat in der Kameramitte. Zur Unterscheidung von letzterem sei es als „Absorptionsplättchen“ bezeichnet. Es stand in 4 mm Abstand vom Film so, daß es seinen Schatten auf einen oder mehrere Debye-Scherrer-Ringe oberhalb des Sektorschattens warf.

Um die zu erwartende Intensitätsverteilung in den einzelnen Ringen berechnen und mit der gemessenen vergleichen zu können, wurde im Anschluß an jede Ringaufnahme die Spur des Hauptstrahls am Filmort, also beim Austritt aus der Kamera photographiert („Durchstoßungsaufnahme“).

#### Die Ausmessung der Aufnahmen.

Zur photometrischen Auswertung der gewonnenen Aufnahmen wurde das registrierende Mikrophotometer<sup>1)</sup> herangezogen. Es standen zwei Ausführungsformen zur Verfügung, einmal ein Photometer mit den Übersetzungsverhältnissen 1:7,8 und 1:46,6<sup>2)</sup> und dann ein Komparator mit dem Übersetzungsverhältnis 1:1.<sup>3)</sup> Das erste Instrument diente zur Ermittlung der Intensitätsverteilung im Einzelringe. Das letztere wurde benutzt, wenn es auf Feststellung der Lage der Intensitätsmaxima (Ringdurchmesser) ankam.

Die Spaltdimensionen der Photometer (0,02 · 0,75 qmm beim ersten Instrument und 0,08 · 1,0 qmm beim Komparator) waren so gewählt, daß sie bei der gegebenen Ringbreite von etwa 2 mm eine Korrektion an den gemessenen Schwärzungsverteilungen nicht erforderlich machten.

Die Ausmessung von Aufnahmen, die photometrisch verwertet werden sollten (vgl. Fig. 2 S. 479), erfolgte in der Art, daß man den Verlauf der Schwärzungen längs der Trennungslinie *T—T* möglichst dicht an dieser je in der oberen und unteren Hälfte der Aufnahme registrierte. So erhielt man zwei Schwärzungskurven, für die das sie verursachende Intensitätsverhältnis bekannt war.

Mit Hilfe des von Stark<sup>4)</sup> angegebenen geistreichen Verfahrens läßt sich daraus sofort die Kurve konstruieren, die die Beziehung zwischen relativer Intensität des Röntgenlichtes und dadurch erzeugter Schwärzung des Films angibt

1) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **89**. S. 709. 1912.

2) F. Goos, Zeitschr. f. Instrmtd. **41**. S. 313. 1921.

3) F. Goos, Phys. Zeitschr. **22**. S. 648. 1921.

4) J. Stark, Ann. d. Phys. **35**. S. 461. 1911.

(Intensitätskurve). Damit läßt sich dann jede andere auf dem Film zu messende Schwärzung auf Intensität zurückführen und zum Beispiel die Wirkung des „Absorptionsplättchens“ (vgl. S. 493 Zeile 2), die Intensitätsverteilung in der „Durchstoßungsaufnahme“ (S. 489 unten) u. a. m. ermitteln.

### Ergebnisse.

#### Zusammensetzung der benutzten Strahlung.

Um zunächst über die Zusammensetzung der benutzten Strahlung, so wie sie in das Kollimatorrohr eintrat, Auskunft zu erhalten (— die Strahlung ging, wie S. 480 bemerkt wurde, von einer Molybdänantikathode aus und war durch Zirkondioxyd gefiltert —), wurden Drehkristallaufnahmen des Spektrums an Steinsalz mit und ohne Filter hergestellt. Es zeigte sich, daß die photographische Wirkung der  $MoK_{\beta}$ -Linie durch die Filterung mit Zirkondioxyd auf etwa den fünften Teil herabgedrückt wurde.

Eine weitere Untersuchung bezog sich auf die spektrale Zusammensetzung der vom Präparat gestreuten auf den zur Aufnahme der Ringe bestimmten Film auffallenden Röntgenstrahlung. Sie erfolgte mittels Messung der Absorption in Aluminiumblech auf photographisch-photometrischem Wege. Dazu lag in etwa 2–3 mm Abstand vom Aufnahme-film ein Aluminiumblech von 0,11 mm Dicke und etwa 5 mm Breite. Die photometrische Auswertung derartiger Ringaufnahmen ergab, daß die benutzte Strahlung, wenn die auf das Aluminium auffallende Strahlung zu 1,00 angenommen wurde, im Aluminium auf folgende Intensitäten geschwächt wurde:

Tabelle.

Ablenkungswinkel $\vartheta$ vgl. Fig. 4, S. 482	14°	17,5°	19°	20°	24°	29°	32°	34°
durchgelassene Intensität	0,86	0,90	0,86	0,86	0,85	0,88	0,85	0,85

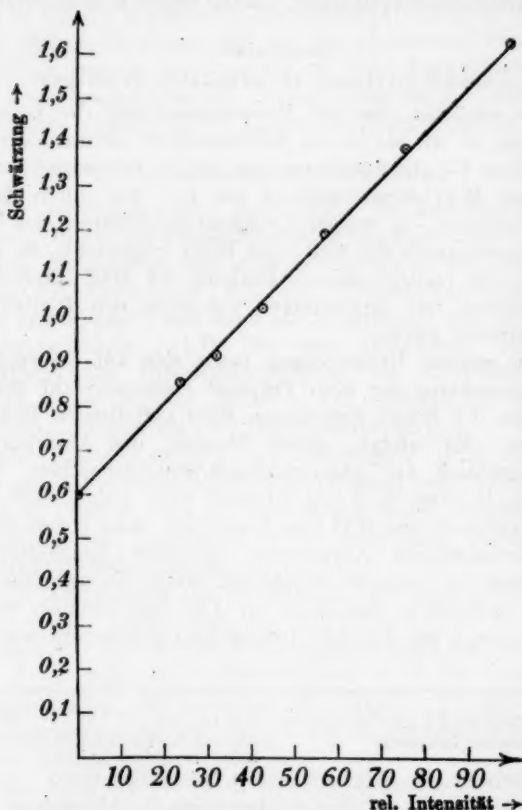
Mittelwert der durchgelassenen Intensität: 0,86.

Rechnet man aus dieser Absorption in Aluminium nach den von Glocker<sup>1)</sup> angegebenen Beziehungen die Wellenlänge der benutzten Strahlung aus, so ergibt sich der Wert 0,69 Å., ein Zeichen dafür, daß am Zustandekommen der Ringaufnahmen im wesentlichen Strahlung des  $MoK_{\alpha}$ -Dubletts von der Wellenlänge 0,71 Å. beteiligt ist.

1) R. Glocker, Phys. Zeitschr. 19. S. 66, 1918.

Das Schwärzungsgesetz für Röntgenstrahlen  
der Wellenlänge  $0,71 \text{ \AA}$ .

Das S. 483ff. beschriebene Aufnahmeverfahren für die  
Debye-Scherringe, das es gestattet, die Intensitätsverteilung



Lineare Beziehung zwischen Intensität des Röntgenlichts und  
dadurch erzeugter Schwärzung (für  $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ ).

Fig. 6.

in den Ringsystemen festzustellen, liefert naturgemäß auch  
den Zusammenhang zwischen der Intensität der Röntgen-  
strahlen und der dadurch erzeugten Schwärzung. Dabei ist

die Schwärzung  $S$  in der üblichen Weise definiert als  $S = \log^{10} J_0/J$ , wo  $J_0$  bzw.  $J$  die Intensitäten eines Lichtstrahls vor bzw. nach Passieren der geschwärzten Stelle bedeuten.

Zur Durchführung der Schwärzungsmessung, die wie S. 484 bemerkt, mit dem Registrierphotometer erfolgte, wurde dieses mit einer Schwärzungsnormale geeicht. Letztere war ihrerseits mit einer photoelektrischen Zelle als empfindlichem Organ unter Einschaltung eines rotierenden Sektors oder zweier Nicols ausgewertet. Die mit beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse stimmten auf 1–2 Proz. überein. Anstatt mit einer Schwärzungsnormale zu arbeiten, wurde später auch vielfach in der Weise vorgegangen, daß bei in den Strahlengang des Photometers eingeschaltetem „Schleierstück“ (vgl. S. 483) mittels eines rotierenden Sektors die Eichung des Photometers auf Schwärzung direkt erfolgte. Letztere Methode liefert ohne weiteres die durch die Röntgenstrahlung erzeugte über dem Schleier liegende Filmschwärzung.

Auf diese Art wurden insgesamt etwa 12 Aufnahmen verarbeitet. Sie lieferten übereinstimmend die schon S. 478 erwähnte lineare Beziehung zwischen Intensität des Röntgenlichtes und dadurch erzeugter Schwärzung. Als Beispiel diene Fig. 6.

Abzissen sind relative Intensitäten des Röntgenlichtes der Wellenlänge  $0,71 \text{ \AA}$ , Ordinaten Schwärzungen. Wie bereits S. 483 bemerkt, hat sich aus einer großen Reihe von Versuchen ergeben, daß für die benutzten Agfa-Röntgenfilme die lineare Beziehung über die Schwärzung 2 hinaus gilt, also so weit wie das Registrierphotometer überhaupt mit Vorteil benutzt werden kann. Diese neuerliche Bestätigung des linearen Gesetzes macht die jedesmalige Verwendung des rotierenden Sektors bei Aufnahmen von Debye-Scherringen mit monochromatischem Röntgenlicht überflüssig. Die photographische Photometrie mit Röntgenstrahlen vereinfacht sich dadurch wesentlich gegenüber der mit optischem Licht.

#### Das Silber entwickelter photographischer Schichten.

Als besonders einfach zu behandelnder Fall wurde die Frage nach der Struktur des Silbers in entwickelten photographischen Schichten in Angriff genommen.



Dazu wurde eine photographische Trockenplatte bei kräftigem Tageslicht im Metolhydrochinonentwickler entwickelt, dann fixiert und gewässert. Hierauf wurde sie von der Glasplatte abgelöst und getrocknet. Aus dem Präparat wurden 15 Kreisscheibchen von je 5 mm Durchmesser herausgestanzt und zu einem Plättchen von etwa 0,23 mm Gesamtdicke aufeinandergelegt, das durch Zusammenpressen am Rande zusammengehalten wurde. Die Plättchenform wurde gewählt, weil sie für die photometrische Auswertung der Debye-Scherrer-ringe Vorteile bot (S. 490 ff.). Auf gleiche Art wurde ein Plättchen hergestellt zwecks Feststellung der Absorption des Röntgenlichtes und schließlich ein weiteres, bei dem ohne vorhergehende Belichtung das Bromsilber durch Ausfixieren entfernt war. Letzteres diente zur Ermittlung der Wirkung der Gelatine ohne Bromsilber bzw. Silber.

Insgesamt wurden etwa 6 Silberpräparate geröntgt und lieferten sämtlich wohl definierte Ringsysteme. Die Ermittlung der Ringdurchmesser erfolgte, wie S. 484 angegeben, mittels des Registrierkomparators. Die Durchrechnung nach bekannten Verfahren führte auf das flächenzentrierte kubische Raumgitter des metallischen Silbers mit einer Kantenlänge des Elementarwürfels von 0,403 Å. in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen Vegards.<sup>1)</sup> Somit ergibt sich, daß die Struktur des Silbers entwickelter photographischer Schichten die des gewöhnlichen metallischen Silbers ist.

Der innerste Ring, der sich schon durch seine Verwaschenheit von den anderen Ringen unterschied, konnte im Ring-schema des Silbergitters nicht untergebracht werden. Er erwies sich als eindeutig herrührend von der als Bindemittel für das Silber benutzten Gelatine.

Die Bestimmung der Intensitätsverteilung in den Einzelringen gibt im Anschluß an die grundlegenden Untersuchungen von Scherrer<sup>2)</sup> die Möglichkeit, gewisse Aussagen über die Größe der Elementarkriställchen zu machen, aus denen gegebenenfalls das Silberkorn der photographischen Schicht, dessen mittlerer Durchmesser etwa 1–2  $\mu$  zu betragen pflegt, zusammengesetzt sein könnte.

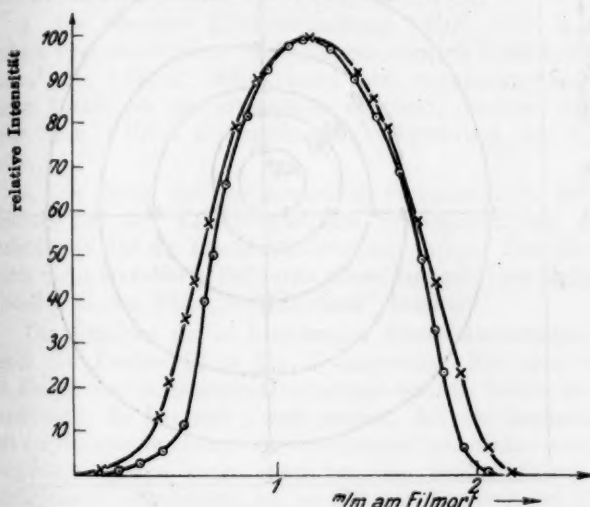
---

1) L. Vegard, *Phil. Mag.* **31**. S. 83. 1916.

2) P. Scherrer, *Gött. Akad.* S. 98. 1918.

Zu diesem Zweck ist es nötig, einen Vergleich anzustellen zwischen der gemessenen Intensitätsverteilung in einem Einzelring und der Intensitätsverteilung, wie sie sich rechnerisch aus der Geometrie der Anordnung ergibt.

Der Vergleich wurde am dritten Silberring — gerechnet von der Durchstoßstelle des primären Röntgenstrahls — vorgenommen. Der Ring entsteht durch Reflexion an den Ebenen (022) der Silberkriställchen und eignet sich gut zur Untersuchung, da er von Nachbarringen nicht überlagert wird.

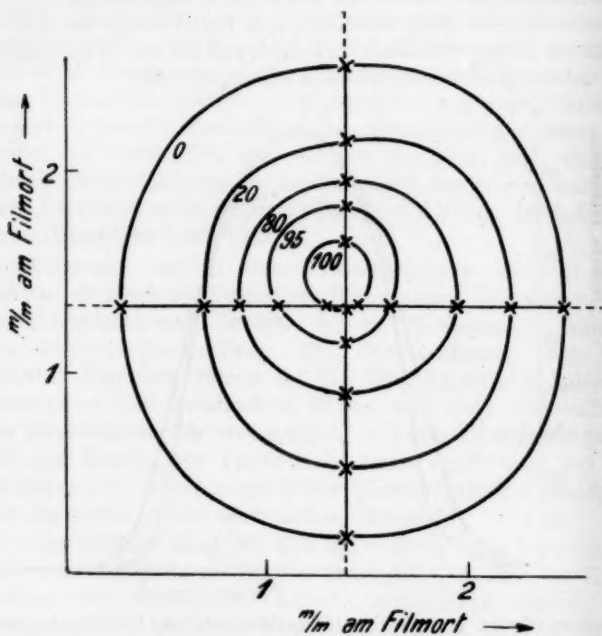


Gemessene (x) u. berechnete (o) Intensitätsverteilung im Silberring (022).  
Fig. 7.

Die gemessene Intensitätsverteilung ist in Fig. 7 durch die Punkte x dargestellt. Sie wurde gewonnen unter Verwendung der 46,6fachen Übersetzung des Registrierphotometers.

Die Berechnung der aus der Geometrie der Anordnung zu erwartenden Intensitätsverteilung wurde folgendermaßen vorgenommen: Die nach S. 484 erhaltene Durchstoßungsspur des primären Röntgenstrahls am Filmort beim Austritt aus der Kamera wurde in zwei zueinander senkrechten Richtungen ausphotometriert und hieraus die „Isophoten“ des Röntgen-

strahlquerschnitts gezeichnet. Ein Beispiel eines so erhaltenen Isophotensystems zeigt Fig. 8. Die an die einzelnen Kurven eingeschriebenen Zahlen sind relative Intensitäten. Um die Figur nicht zu verwirren, ist nur ein Teil der gemessenen Isophoten eingezeichnet.



Isophoten des Querschnitts durch den Röntgenstrahl am Filmort.

Fig. 8.

Die Übereinanderlagerung der Isophotensysteme, genommen längs der Peripherie des Debye-Scherrings, gibt die geometrisch zu erwartende Intensitätsverteilung im Ring. Dabei wurden folgende Einzelheiten berücksichtigt:

1. Liegt der Ring unter einem Winkel  $\theta$  gegen den primären Röntgenstrahl (Fig. 4), so ist die durch die Aufsummirung der Isophotensysteme gewonnene Intensitätsverteilung durch Multiplikation mit  $\cos \theta$  zu verschmälern.

2. Die endliche Dicke des Präparates wirkt verbreiternd auf die Intensitätsverteilung. Der Einfluß läßt sich graphisch ermitteln. Die Wirkung war im vorliegenden Fall (Präparatdicke 0,23 mm S. 488) für die Halbweite<sup>1)</sup> weniger als 1 Proz. derselben.

3. Auch der Einfluß der Absorption läßt sich graphisch leicht ermitteln. Er ergab sich im vorliegenden Fall (Absorption 20—30 Proz. der auffallenden Strahlung) gleichfalls als wirkungslos.

4. Die benutzte Röntgenstrahlung ( $MoK_{\alpha}$  vgl. S. 485) enthält zwei verschiedene Wellenlängen, nämlich  $\alpha$  mit 0,708 Å. und  $\alpha'$  mit 0,712 Å. Selbst wenn man ungünstigerweise die beiden Linien als intensitätsgleich annimmt, resultiert daraus keine über 1 Proz. hinausgehende Verbreiterung der Halbweite.

5. Die durch den Aufnahmefilm durchgetretene, an der Messingwand der Kamera gestreute Röntgenstrahlung kann verbreiternd auf die Intensitätsverteilung wirken. Der Einfluß wurde nicht diskutiert. Bei einem neuerdings gebauten Kameramodell<sup>2)</sup> ist der Film „freischwebend“ befestigt.

Das Ergebnis der so berechneten Intensitätsverteilung ist durch die Punkte  $\odot$  in Fig. 7 dargestellt. Wie man sieht, ist die gemessene Intensitätsverteilung deutlich breiter als die berechnete. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Genauigkeit, mit der die gemessene mit der berechneten Intensitätsverteilung verglichen werden kann, etwa von der Größenordnung der vorliegenden Abweichung ist, so daß das Ergebnis der Fig. 7 als befriedigende Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung gedeutet werden soll.

Nimmt man eine Verbreiterung der gemessenen Halbweite gegenüber der berechneten um mindestens 20 Proz. der berechneten Halbweite als sicher nachweisbar an, so läßt sich eine untere Grenze für die Teilchengröße festlegen. Voraussetzung ist dabei, daß es sich um eine einheitliche Teilchengröße handelt und daß die Teilchen in einer Richtung — nämlich in der senkrecht zur ringerzeugenden Netzebene —

1) Die Halbweite ist die Breite der Intensitätsverteilungskurve an der relativ zur Maximalintensität genommenen Intensität 0,5.

2) Vgl. die folgende Veröffentlichung von P. P. Koch u. H. Vogler.

die Dicke  $\Delta$  haben, während sie in der Richtung dieser Netzebene unendlich ausgedehnt sind.

Hätte der primäre, das Pulverpräparat durchdringende Röntgenstrahl den Querschnitt Null, so müßte sich die Intensitätsverteilung im Ring darstellen lassen durch die Beziehung:

$$J = \frac{\sin^2 \psi}{\psi^3}.$$

Dabei ist die Breite des Ringes zwischen den ersten beiderseitigen Minimis gegeben als:

$$2 \cdot \frac{\lambda}{\Delta} \cdot \frac{1}{\cos \frac{\vartheta}{2}}.$$

$\lambda$  = Wellenlänge des Röntgenlichtes,  $\vartheta$  = Winkel zwischen primärem und reflektiertem Röntgenstrahl (Fig. 4).

Aus der derart festgelegten Intensitätsverteilung im Ring für den Röntgenstrahlquerschnitt Null erhielt man die Verteilung für den tatsächlich benutzten Querschnitt durch graphische Summierung.

Zur Durchführung dieses Verfahrens für den vorliegenden Fall wurde ein System von Kurven konstruiert für  $\lambda = 0,71 \text{ \AA.}$  und verschiedene  $\Delta$  zwischen  $6 \text{ \AA.}$  und  $50 \text{ \AA.}$  Zugrunde gelegt wurde dabei, als lediglich durch den endlichen Querschnitt des Röntgenstrahls und die Geometrie der Anordnung bedingt, die Intensitätsverteilung der Fig. 7.

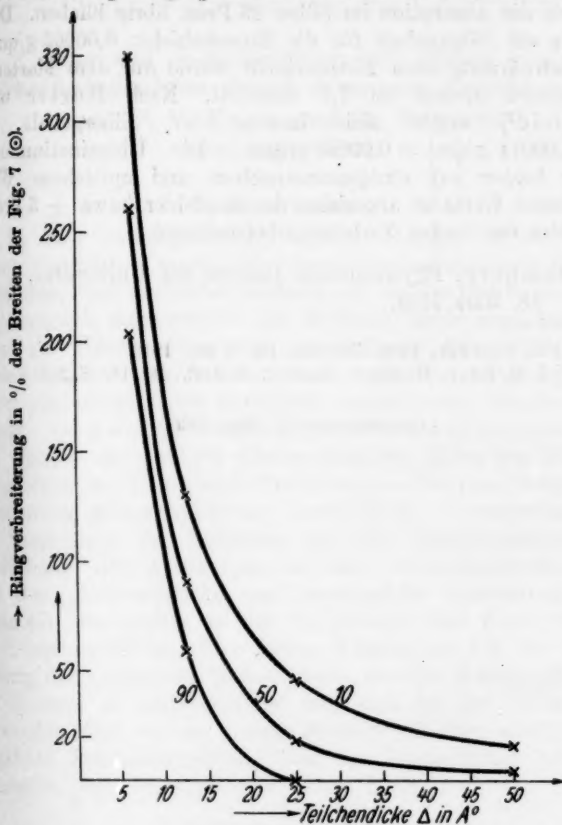
So ergab sich Fig. 9.

Die mit den Zahlen 90, 50 und 10 bezeichneten Einzelkurven beziehen sich auf die relativ zur mit 100 bezeichneten Maximalintensität der Fig. 7 genommenen relativen Intensitäten 90—10.<sup>1)</sup> Man sieht, daß eine Abnahme der Teilchengröße bei der gegebenen Geometrie des Strahlenganges in der Debye-Scherrerkamera sich zunächst bei den geringeren relativen Intensitäten, d. h. also an den Außenseiten des Ringes bemerkbar machen muß.

Man entnimmt ferner, daß eine Zunahme der Halbweite von 20 Proz. sich ergibt für  $\Delta \approx 24 \text{ \AA.}$ , daß also die im photographisch entwickelten Silber vorliegenden Silberkriställchen nicht kleiner als der angegebene Betrag sind.

1) Weitere Einzelkurven sind, um die Figur nicht zu verwirren, nicht eingezeichnet worden.

Schließlich gestattet die Messung der Absorption im „Absorptionsplättchen“ (S. 488 Z. 11) den Silbergehalt der entwickelten photographischen Schichten festzustellen. Die



Ringverbreiterung für endlichen Röntgenstrahlquerschnitt und variierte Teilchendicke.

Fig. 9.

Durchführung ergab in einem Falle unter Verwendung von 15 aufeinandergepackten Einzelschichten (S. 488, Z. 5) für  $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ . eine Absorption von 26 Proz. der auffallenden Intensität. Der Anteil der Absorption in der als Bindemittel

benutzten Gelatine wurde aus Plättchendicke, chemischer Zusammensetzung (50 Proz. C; 25 Proz. O; 18 Proz. N; 7 Proz. H) und Dichte (1,3) nach Glocker<sup>1)</sup> zu 3 Proz. berechnet, so daß für die Absorption im Silber 23 Proz. übrig blieben. Dies lieferte als Silbergehalt für die Einzelschicht: 0,00065 g/qcm. Die Schwärzung einer Einzelschicht wurde mit dem Martens-photometer optisch zu 7,3 ermittelt. Nach Hurter und Driffield<sup>2)</sup> ergibt sich hieraus der Silbergehalt zu  $7,3 \cdot 0,00011 \text{ g/qcm} = 0,00080 \text{ g/qcm}$ . Die Übereinstimmung dieser beiden auf röntgenometrischem und optischem Weg erhaltenen Werte ist angesichts der Meßfehler (etwa  $\pm 5$  Proz. für jedes der beiden Verfahren) befriedigend.

Hamburg, Physikalisches Institut der Universität.  
18. März 1925.

1) R. Glocker, *Phys. Zeitschr.* 19. S. 66. 1918.

2) I. M. Eder, *Handb. d. Photogr.* 3. Aufl. Bd. I<sup>2</sup>. S. 262.

(Eingegangen 21. März 1925.)



**3. Über die Ausscheidung von Silber aus Silberhalogeniden durch intensive Belichtung;  
von P. P. Koch und H. Vogler.**

(Hierzu Tafel III und IV.)

**Vorbemerkungen.**

In einer vorhergehenden Veröffentlichung<sup>1)</sup> ist ein Verfahren beschrieben worden, um Strukturaufnahmen mit Röntgenstrahlen nach der Pulvermethode von Debye und Scherrer photometrisch auszuwerten. Die Methode wurde zunächst benutzt zur Untersuchung des im üblichen photographischen Prozeß aus belichtetem Bromsilber durch Hervorrufung mit einem photographischen Entwickler entstandenen metallischen Silbers. Im Anschluß daran wurden die Versuche nunmehr auf den Prozeß der direkten Abscheidung von Silber aus Silberhalogeniden durch intensive Belichtung — ohne nachträgliche Anwendung photographischer Entwicklung — ausgedehnt.

Herstellung der Präparate für die Röntgenaufnahmen, Ausführung der Aufnahmen in der Debye-Scherrerkamera und ihre photometrische und geometrische Auswertung erfolgte im wesentlichen in der bei Blunck und Koch näher beschriebenen Weise. Eine kleine Abänderung bei der Herstellung der Aufnahmen bestand darin, daß der Messingzylinder der Kamera so ausgeschnitten war, daß der zur Aufnahme verwandte Film nur an seinen Rändern gehalten wurde, um möglichst Sekundärstrahlung von der Kamerawand her zu vermeiden (vgl. vorhergehende Arbeit S. 491).

**Versuchsergebnisse.**

**Unbelichtetes Bromsilber.**

Unter unbelichtetem Bromsilber wird im folgenden solches verstanden, das während der Herstellung der Präparate und Anfertigung der Röntgenaufnahmen nur von rotem Licht getroffen worden ist. Dabei bleibt die Möglichkeit bestehen, daß während

1) R. Blunck u. P. P. Koch, Ann. d. Phys.

der Aufnahmen mit Röntgenlicht durch dieses selbst Veränderungen im Bromsilber eintreten könnten (vgl. dazu S. 497).

Auch in der vorliegenden Untersuchung wurden Präparate in Plättchenform benutzt. Sollte das Bromsilber technischer Trockenplatten untersucht werden, so wurden diese in destilliertem Wasser gequollen, dann die Schichten mit einem Rasiermesser von der Glasplatte abgetrennt, danach getrocknet und Scheibchen von etwa 4,5 qmm ausgestanzt. 20 davon wurden aufeinander gelegt und zwischen schwarzes Papier gefaßt.

Handelt es sich um die Untersuchung von bindemittelfreiem Bromsilber, so wurde dieses durch Fällung aus Silbernitrat und Bromkalium (je 1/10 n.) hergestellt, mit destilliertem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet. Das so erhaltene Pulver wurde in möglichst homogener Verteilung in Plättchenform zwischen Seidenpapier gepackt. Die Debye-Scherrer-aufnahmen beider Arten von Präparaten zeigten das erstmalig von Wilsey<sup>1)</sup> ermittelte einfach kubische Raumgitter des Bromsilbers mit der Gitterkonstante  $a = 2,89 \cdot 10^{-8}$  cm.

Die Ermittlung der Intensitätsverteilung in den Ringssystemen ergab einen, wenn auch kleinen, so doch deutlichen Unterschied zwischen den beiden Arten von Bromsilber. Bei der Substanz der benutzten technischen Trockenplatten (Hauff-Extra-Rapid) war die Maximalintensität des innersten Bromsilberringes (Indizes 001) ungefähr gleich der des zweiten (Indizes 011), beim bindemittelfreien Bromsilber dagegen war die Maximalintensität des innersten Ringes erheblich stärker als die des folgenden. Zahlenmäßig ergab sich folgendes:

$\frac{\text{Maximalintensität (001)}}{\text{Maximalintensität (011)}} = 0,99$  für technisches Bromsilber und 1,16 für bindemittelfreies.

Ein Vergleich der gemessenen Intensitätsverteilung in einem einzelnen Ring (011) mit der aus der Geometrie der Versuchsanordnung berechneten<sup>2)</sup> zeigte, wie auch zu erwarten war, keine merkliche Abweichung.

Sehr auffällig war die Tatsache, daß der Untergrund zwischen den Ringen bei allen Bromsilberaufnahmen stark geschwärzt erschien. Eine derartige Untergrundschwärzung war nicht zu bemerken bei Aufnahmen des Ringsystems von

1) Wilsey, Phil. Mag. 42. S. 262–263. 1921.

2) a. a. O. S. 13.

aus Bromsilber durch Belichten und Entwickeln entstandenen Silber bzw. von Silber, das durch starke Belichtung (ohne nachfolgende Entwicklung) direkt aus Bromsilber ausgeschieden war, mit nachfolgendem Ausfixieren des übrig gebliebenen Bromsilbers. Fig. 1 veranschaulicht das Gesagte.

Um die Figur nicht zu unübersichtlich zu machen, sind nur die Ergebnisse für ein Bromsilber- und ein Silberpräparat eingetragen. Ein Vergleich mit anderen Bromsilberpräparaten (stark belichtet in Luft; stark belichtet unter Natriumnitrat) und Silberpräparaten (aus Bromsilber durch Belichten und Entwickeln erhaltenes Silber) ergab bemerkenswert konstante Beträge für die Intensität des Untergrundes, je für Bromsilber und für Silber. Ob die Untergrundschwärzung herrührt von irgendwie bedingten Unregelmäßigkeiten des Raumgitters des Bromsilbers<sup>1)</sup> oder ob sie eine Wirkung der zur Aufnahme benutzten Röntgenstrahlung auf das Bromsilber bzw. umgekehrt ist, wird zurzeit untersucht.

#### Stark belichtetes Bromsilber.

Es kamen folgende Präparate zur Untersuchung:

##### 1. Bromsilber technischer Trockenplatten.

Die Schicht wurde in der beschriebenen Weise von der Glasplatte abgezogen und hierauf in trockenem Zustand zwischen Glasplatten und unter häufigem Wenden tagelang in der Sommersonne belichtet. Weitere Präparate wurden in der Weise gewonnen, daß eine Trockenplatte in eine 5proz. Lösung von Natriumnitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) eingelegt und so  $1\frac{1}{2}$  Stunden mit Sommersonnenlicht bestrahlt wurde. Diese Art der Belichtung interessierte wegen der bekannten beschleunigenden Wirkung des Natriumnitrits auf das Anlaufen photographischer Platten im Licht.<sup>2)</sup>

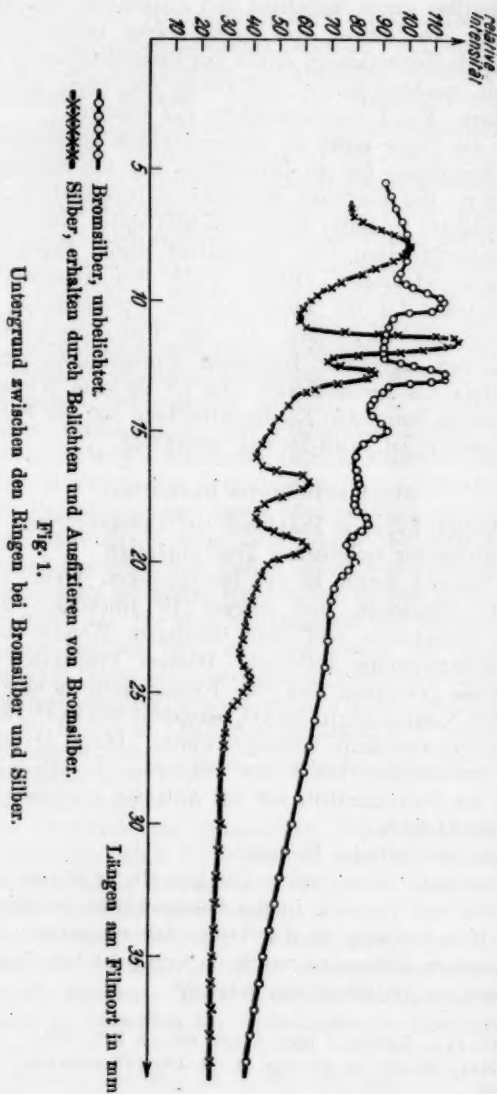
##### 2. Bindemittelfreies Bromsilber.

Es wurde in einer flachen Glasküvette in dünner Schicht ausgebreitet und tagelang in der Sommersonne belichtet.

Zur Untersuchung in der Debye-Scherrerkamera wurden die gewonnenen Präparate, wie beim unbelichteten Bromsilber beschrieben, in Plättchenform gebracht.

1) Hevesy, Zeitschr. f. phys. Chem. 101. S. 337. 1922.

2) Eder, Handb. d. Photogr. 1. 2. Teil (Photochemie). 3. Aufl. S. 42. 1906.



Es zeigte sich auf allen Aufnahmen dem Ringsystem des Bromsilbers überlagert ein weiteres Ringsystem, das sich als ein solches des metallischen Silbers erwies. Die Figuren 2, Taf. III und IV zeigen Kopien der verschiedenen Ringsysteme.

Die photometrische Auswertung der Aufnahmen ergab, daß die vom unbelichteten Bromsilber her bekannten Ringe ihren Durchmesser nicht geändert hatten. Ebenso stimmte

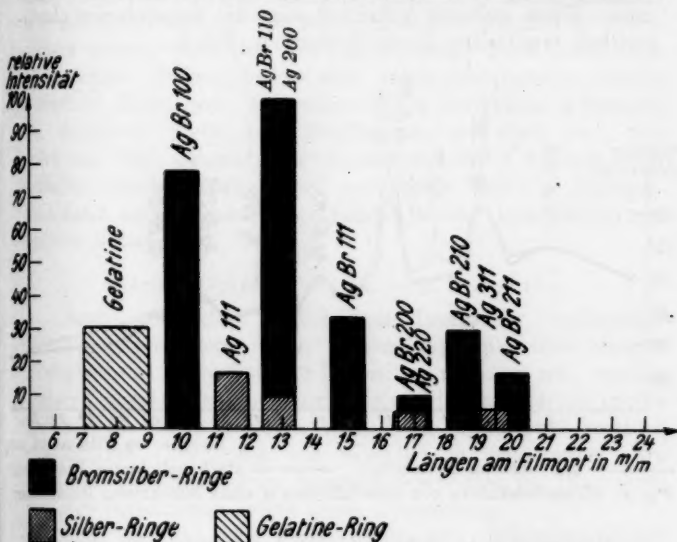


Fig. 3. Schema der Überlagerung von Bromsilber- und Silberringen.<sup>1)</sup>

die gemessene Intensitätsverteilung im Ring (011) mit der aus der Geometrie der Versuchsanordnung berechneten überein. Auch der S. 496 beschriebene Untergrund des Films wies keine Änderung auf.

Aus diesem Befund ist zu schließen, daß das Bromsilbergitter, soweit es erhalten geblieben ist, keine merkliche Änderung erfahren hat.

1) Der innerste diffuse Ring tritt nur auf bei Präparaten mit Gelatine als Bindemittel und wird deshalb der Gelatine zugeschrieben (vgl. die Tafeln a, c, d, f, g). Ein Vergleich seiner Intensitätsverteilung mit der geometrisch errechneten ergibt eine weit über den Meßfehler hinausgehende Verbreiterung.

Es war zu vermuten, daß das überlagerte Ringsystem das des Silbers sei. Zur Prüfung wurden beide Systeme schematisch übereinandergezeichnet (vgl. Fig. 9).

Es mußten sich also zwei Ringpaare überdecken. (AgBr 110 und Ag 200; AgBr 200 und Ag 220) und zwei Silberringe (111 und 311) mußten zwischen Bromsilberringe fallen. Ein Blick auf Taf. III und IV zeigt qualitative Bestätigung dieser Voraussage. Einen weiteren Aufschluß zeigt das Ergebnis der photometrisch ermittelten Intensitätskurven (Fig. 4).

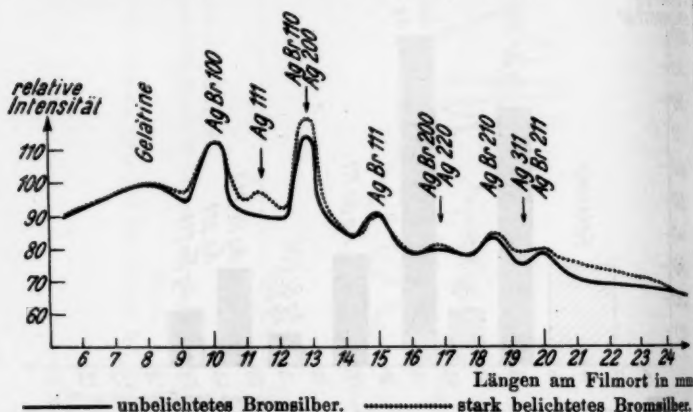


Fig. 4. Intensitätskurven von unbelichtetem u. stark belichtetem Bromsilber.

Wie man sieht, läßt sich die Intensitätskurve des stark belichteten Bromsilbers restlos erklären durch eine Überlagerung von Bromsilber- und Silberringen.

Damit ist also erwiesen, daß durch starkes Belichten von Bromsilber metallisches Silber ausgeschieden wird, und zwar mit dem charakteristischen Raumbgitter des Silbers, also in Kristallform. Letzteres erscheint angesichts der Tatsache, daß die Ausscheidung im festen Körper erfolgt, bemerkenswert.

Ein Vergleich der Intensitätsverteilung in einem Einzelring des ausgeschiedenen Silbers (111) mit der aus der Geometrie der Versuchsanordnung berechneten zeigt Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit, die auf etwa  $\pm 10$  Proz. der Halbweite geschätzt werden darf. Der Hauptanteil der gebildeten Silberkriställchen geht also in seinen mittleren

Dimensionen über  $24 \text{ \AA}$  hinaus.<sup>1)</sup> Die Ausscheidung des Silbers im Licht geht also wohl im wesentlichen so vor sich, daß das Silber sich an verhältnismäßig wenige, gleich im Anfang der Belichtung gebildete Keime ankristallisiert.

Es bleibt die Frage zu erledigen, inwiefern die zur Aufnahme der Ringsysteme benutzte Röntgenstrahlendosis ihrerseits Silberabscheidung bewirken kann. Wie die Aufnahmen des unbelichteten, nur von Röntgenstrahlen getroffenen Bromsilbers zeigen, entstehen dadurch jedenfalls keine merklichen Silberringe. Ferner ließen sich keine Unterschiede finden zwischen Bromsilber, das während der Aufnahme 8 Stunden an derselben Stelle vom Röntgenlicht getroffen war, und solchem, das während der Aufnahme alle 5 Minuten verschoben wurde. Daraus wird geschlossen, daß die Röntgenstrahlung selbst keinen merklichen Beitrag zum Silberringssystem liefert.

#### Stark belichtetes und fixiertes Bromsilber.

Auch von stark belichtetem Bromsilber technischer Trockenplatten, dem durch Behandlung mit einem sauren Fixierbad das unverbrauchte Bromsilber entzogen war, wurden Debye-Scherreraufnahmen angefertigt. Diese zeigten mit großer Klarheit die Ringe des Silbergitters. Der S. 496 erwähnte stark geschwärzte Untergrund war erheblich zurückgetreten. Ein Vergleich der gemessenen Intensitätsverteilung im Ring (111) mit der berechneten zeigte keine Abweichung.

Die Messung der Absorption der Röntgenstrahlung ( $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ ) in dem zur Aufnahme der Ringe verwandtem Präparat ergab 18,9 Proz. der einfallenden Strahlung als vom Präparat absorbiert, bei einer Präparatdicke von 0,51 mm (20 aufeinandergelegte Einzelplättchen vgl. S. 496). Dies lieferte unter Berücksichtigung der Absorption in der Gelatine des Präparates (gemessen zu 6,6 Proz.) für die in einem Einzelplättchen durch Licht abgeschiedene Silbermenge  $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ g/qcm}$ . Da nach Messungen, die Hr. Walter freundlicherweise vornahm, der Silbergehalt der benutzten Trockenplatten  $7,7 \cdot 10^{-4} \text{ g/qcm}$  betrug, ergibt sich somit, daß von der gesamten in der Platte enthaltenen Silbermenge 31 Proz. durch die starke Belichtung ausgeschieden waren. Dies steht in guter

1) Vgl. die vorhergehende Veröffentlichung S. 492.



Übereinstimmung mit Versuchen von Koch und Kreiss<sup>1)</sup>, die festgestellt haben, daß durch intensives Belichten von frei in der Luft schwebendem Bromsilber, wobei also die Bedingungen für das Entweichen des freiwerdenden Broms besonders günstig sind, bis zu 65 Proz. des Gesamtbroms im Bromsilberkorn von diesem abgegeben werden kann.

#### Chlorsilber und Jodsilber.

Vorläufige Untersuchungen an Chlorsilber, die ganz analog zu denen am Bromsilber durchgeführt wurden, führten im wesentlichen zu den gleichen Resultaten. Auch hier erfolgte durch intensives Belichten Ausscheidung von Silber in Kristallform. Die Wirkung der Röntgenstrahlung bei der Aufnahme der Ringe lieferte jedoch deutlich einen merklichen Beitrag zur Silberausscheidung.

Im Gegensatz zum Bromsilber und Chlorsilber liefert Jodsilber auch bei mehrfach längerer Belichtung (4 Monate, Mitte Juli bis Mitte November 1924 nach Süden exponiert) keine Anzeichen von Silberringen, obwohl diese auch bei Jodsilber der photometrischen Beobachtung nicht hätten entgehen können. Daraus ist zu schließen, daß sich beim Jodsilber durch Belichten Silber in Kristallform jedenfalls nicht ausscheidet. Auch dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Koch und Kreiss<sup>2)</sup>, die bei intensiver Belichtung von Jodsilber im Schwebekondensator eine eindeutige Massenabnahme, also eine Jodabgabe, nicht feststellen konnten.

Hamburg, Physikalisches Institut der Universität.

1) Zeitschr. f. Physik 32. S. 394. 1925.

2) a. a. O. S. 395.

(Eingegangen 21. März 1925.)

**4. Über den Einfluß der Gasbeladung  
auf die lichtelektrische Elektronenemission  
und die elektrische Leitfähigkeit des Platins;  
von Kurt Herrmann.**

(Auszug aus der Dissertation vom Januar 1924.)

Inhalt: § 1. Versuchsanordnung. — § 2. Meßgenauigkeit und Fehlerquellen. — § 3. Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen. — § 4. Einfluß des Hg-Dampfes auf die Messung des photoelektrischen Stromes einer entgasten, mit  $O_2$  und  $H_2$  beladenen Pt-Folie. — § 5. Zusammenfassung und Literaturangabe von Nr. 1–44.

Der Einfluß der im Metall absorbierten Gase auf die lichtelektrische Elektronenemission ist schon mehrfach untersucht worden. In letzter Zeit ist die Mitwirkung des Gasgehaltes eines Metalls — des „Gasmetalls“ — (1) hierbei mit Sicherheit festgestellt worden. Nur noch wenige Forscher (2, 3, 4, 5) vertreten die Anschauung, daß es sich um einen reinen Metalleffekt, unabhängig vom okkludierten Gase, handelt, womit nicht gesagt sein soll, daß ein vollkommen entgastetes Metall keine lichtelektrische Elektronenemission geben könne. Nur dürfte die hierfür in Betracht kommende erregende Wellenlänge sehr weit nach dem Ultraviolett zu gelegen sein, so daß wenigstens bei Platin das eine Quarzplatte durchdringende Ultraviolett für die einwandfreie Klärung dieser Frage nicht genügen dürfte.

Die Aufgabe vorliegender Arbeit war es, die Änderung des lichtelektrischen Effektes, sowie des elektrischen Leitvermögens von Platin in Abhängigkeit vom Gasgehalt, und zwar besonders den Einfluß des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu untersuchen.

Es hat sich die Anschauung gebildet, daß ein gasbeladenes Metall über mehr freie Elektronen verfügt, als ein weniger gashaltiges, und daß infolgedessen die lichtelektrische Empfindlichkeit mit zunehmender Entgasung abnimmt. In Über-

einstimmung hiermit ist die Vorstellung von J. Franck (6), daß die Elektronenemission (thermisch und lichtelektrisch) bedingt wird durch freie dissoziierte Elektronen, die sich als Atomelektronen im interatomaren Raume befinden. Wenn das Metall mit dem in ihm okkludierten Gase keine chemische Verbindung oder Legierung, wie z. B. Palladium und Wasserstoff (7, 8) eingeht, muß sich damit aber auch der elektrische Leitungswiderstand, als dessen Träger ebenfalls die freien Elektronen anzusehen sind, mit deren Verminderung ändern, und zwar zunehmen. Die im folgenden wiedergegebenen Versuche bestätigen diese Annahme.

### § 1. Versuchsanordnung.

Die Untersuchungen wurden mit einer Glaszelle (Fig. 1) ausgeführt, die aus zwei Teilen bestand, die mittels eines

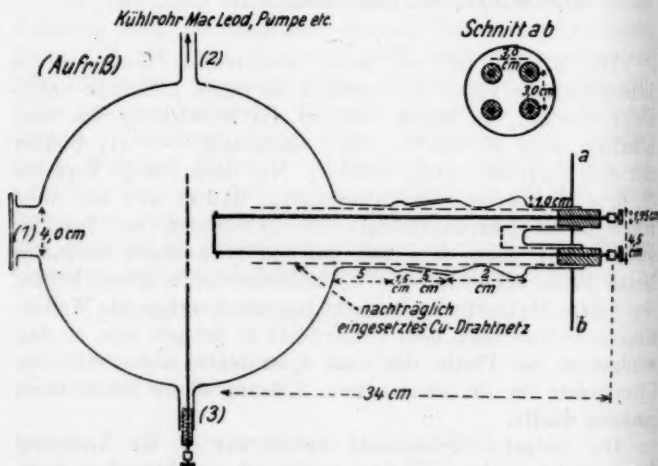


Fig. 1.

Schliffes zusammengefügt werden konnten. Beide Teile waren innen versilbert, und dieser Belag ließ sich durch einen eingeschmolzenen Platindraht erten. Der Durchmesser der Kugel betrug 25 cm. An ihr befand sich der Tubus 1 von 40 mm Durchmesser, auf den das Quarzfenster mit Siegelack aufgekittet war. Das zur Pumpe führende Ansatzrohr 2 lag

diametral gegenüber der Durchführung 3 für das Netz, die bernsteinisoliert ebenfalls mit weißem Siegelack eingekittet war. Das Drahtnetz befand sich 18 mm vor zwei Pt-Folien, von denen die eine der Untersuchung, die andere zur Kontrolle diente. Um störende Effekte durch Licht, welches auf das Netz fiel, zu verhüten, waren im Netz den Mitten der Folien gegenüber zwei kleine Fenster ausgeschnitten, durch die das Licht hinzutreten konnte. Der andere Teil der Zelle trug die vier Zuleitungen zu den Folien, bestehend aus 3 mm starken Cu-Stäben von 34 cm Länge, die ebenfalls mittels Bernstein und weißem Siegelack isoliert eingekittet waren. An diesen befanden sich die beiden vertikal gespannten Platinfolien (27 mm lang, 2 mm breit und 0,01 mm dick) in einem seitlichen Abstände von 23 mm.

Zur Messung des photoelektrischen Stromes diente ein Hallwachssches Quadrantenelektrometer in Quadrantschaltung. Die Empfindlichkeit betrug 275 Skalenteile pro Volt, bei einer Nadelspannung von  $-120$  Volt und 2,50 m Skalenabstand. Die Zuleitungen zum Elektrometer waren mit Bernstein isoliert, elektrostatisch geschützt und so angeordnet, daß sowohl die Folien als auch das Netz an das Elektrometer gelegt werden konnten. Die Messungen wurden, soweit nichts anderes erwähnt ist, stets so ausgeführt, daß das Netz eine positive Spannung von  $+240$  Volt (der negative Pol der Batterie an Erde) erhielt und die zu untersuchende Folie an ein Quadrantenpaar des Elektrometers gelegt wurde, auf diese Weise kamen alle lichtelektrisch ausgelösten Elektronen, die die Folie verlassen, zur Messung. Durch einen vom Beobachtungsplatz aus zu bedienenden Schalter konnte nach Belieben die eine oder andere Folie eingeschaltet werden. Gleichzeitig war es auch möglich, die Zuleitung für den Heizstrom oder für die Messung des Widerstandes anzuschließen. Fig. 2 zeigt schematisch die Schaltung, sowie die gesamte Anordnung. Es sind alle vier Folienzuleitungen nebeneinander gezeichnet, um die Übersicht zu erleichtern. Die Art ihrer Einführung in die Zelle geht aus Fig. 1 hervor.

Unmittelbar vor die Zelle war ein U-Rohr gelegt, das in flüssige Luft oder feste Kohlensäure tauchte, um Quecksilber- und Fettdämpfe auszufrieren. Den weiteren Verlauf der Vakuumanlage zeigt Fig. 2. Quecksilberverschlüsse (B, C)

waren im Hauptvakuum den Hähnen 1 und 2 vorgelegt, um einen möglichst guten, von Fettdämpfen freien Abschluß desselben zu erhalten. Zur Absorption der Feuchtigkeit diente ein eingeschaltetes Trockenrohr mit  $P_2O_5$ . Während 10 Tagen stieg z. B. bei Abschluß der Diffusionspumpe der Druck in der Zelle nicht über  $3 \times 10^{-6}$  mm Hg, ein Zeichen dafür, daß die Kittungen sehr gut dicht hielten. Als Vorpumpe diente eine Geryksche Doppelstiefelpumpe, die ein Vakuum bis  $1 \times 10^{-3}$  mm Hg lieferte. Da es sehr umständlich war, die Stiefelpumpe Tag und Nacht während einer Versuchsreihe, die sich oft über  $1\frac{1}{2}$ –2 Wochen erstreckte, gehen zu lassen, wurde ein 60 Liter fassendes Vorvakuum eingesetzt. Mittels

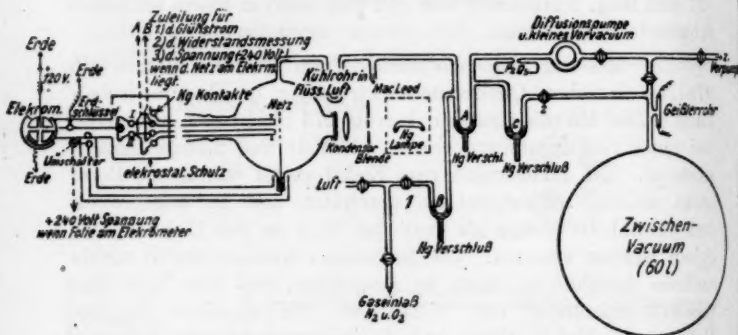


Fig. 2.

des Quecksilberschlusses (A) war es möglich, die Zelle und den McLeod von der Diffusionspumpe abzuschließen. Wenn dies geschehen, so konnte das vorher bereits mit der Stiefelpumpe ausgepumpte 60-Liter-Vorvakuum mittels der Diffusionspumpe auf einen Druck  $< 10^{-6}$  mm Hg ausgepumpt werden, da der große Glasballon direkt an die Anordnung angeblasen war. Auf diese Weise genügte ein einmaliges Evakuieren des Vorvakuums, um den Entgasungsprozeß der Folie durchzuführen, ohne daß während dessen die Stiefelpumpe in Betrieb gesetzt werden mußte.

Um das Gas aus der Folie herauszutreiben, wurde für die Glühung anfänglich der städtische Wechselstrom verwandt, der von 110 auf 20 Volt Spannung transformiert wurde. Infolge der häufigen Schwankungen im Stromnetz brannten die Folien

sehr oft durch, namentlich wenn sie schon sehr weit entgast waren. Aus dem Grunde wurde später Gleichstrom (ebenfals 20 Volt) genommen. Das Schaltungsschema für den Glühstromkreis zeigt Fig. 3A. Für längeren Stromschluß findet der Ausschalter 1 Verwendung. An seine Stelle trat jedoch bei der Entgasung der Folie, wobei dieselbe aller 60 Sekunden 10 Sekunden lang geglüht wurde („intermittiertes Glühen“) ein automatischer Ausschalter. Eine Kontaktuhr

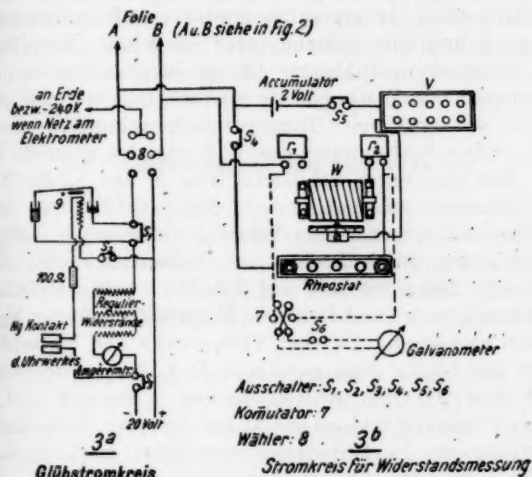


Fig. 3a u. b.

schloß einen mit dem Hauptkreis im Nebenschluß liegenden Stromkreis periodisch und setzte auf diese Weise das Relais 9 in Tätigkeit. Die Regulierwiderstände (R) erlaubten, die Glühstromstärke zu variieren, die an einem Amperemeter abgelesen werden konnte.

Sollte der Widerstand der Folie gemessen werden, so wurde der Bügel des Wählers 8 fortgenommen, so daß jede Verbindung mit dem Glühkreis aufgehoben war. Die Messung geschah mit einer Kohlrauschschen Walzenbrücke unter Benutzung eines hochempfindlichen Differentialgalvanometers (dessen innerer Gesamtwiderstand 28,0 Ohm betrug). Einer Drehung der Walzenbrücke um einen Skalenteil aus der Stellung,

für die durch das Galvanometer kein Strom fließt, also aus der Ruhestellung heraus, entsprachen bei einem Skalenabstand von 3 m bei ausgeschaltetem Vorschaltwiderstand ( $V$ ) 100 Skalenteile Galvanometeranschlag. Die Schaltung gibt Fig. 3b schematisch wieder.  $W$  ist die Walzenbrücke.  $r_1$  und  $r_2$  sind zwei Zusatzwiderstände für dieselbe. Wenn die Schalter  $S_1$  und  $S_2$  geschlossen sind,  $S_3$  aber geöffnet, so zeigt das Galvanometer die Thermostrome an, welche durch die sich an den verschiedenen Kontaktstellen der Leitung ausbildenden Spannungsdifferenzen hervorgerufen werden. Anfangs waren diese noch groß und sehr störend, aber es gelang, dieselben auf einen verschwindend kleinen Betrag herabzudrücken, indem die Verbindungsstellen sorgfältig in Watte und Stanniol gepackt und so vor größeren Temperaturschwankungen geschützt wurden. Die Bestimmung des Widerstandes geschah in der Weise, daß man durch Schließung von  $S_4$  und  $S_5$  die Nullage des Galvanometers bestimmte. Nach Schließung von  $S_6$  schaltete man zunächst vom Vorschaltwiderstand  $V$  1000 Ohm ein und stellte durch Drehen der Walzenbrücke die Nullage wieder ein. Dann wurde  $V$  auf 500, 50, 5 und schließlich auf 0 Ohm herabgesetzt und damit die Empfindlichkeit der Methode erheblich gesteigert. Da der Widerstand  $r$  der Walzenbrücke und der der beiden Zusatzwiderstände  $r_1$  und  $r_2$  sich auf insgesamt etwa 200 Ohm beliefen, so war — wenn  $V = 0$  (d. h. also, kein weiterer Widerstand außer dem der Folie und dem der Zuleitungen im Stromkreis vorhanden war) — die zur Messung verwandte Gesamtstromstärke 53,3 Milliamp. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz fließt dann auf der Folienseite der Brücke ein Strom von 39,9 Milliamp. und auf der Rheostatenseite ein solcher von 13,3 Milliamp., da das Verhältnis des Folienwiderstandes (einschließlich der Zuleitung) zum Rheostatenwiderstand sich wie 1:3 verhielt. Die genannte Nullmethode mit der Walzenbrücke hatte sich auf Grund zeitraubender und mühevoller Versuche als die geeignetste für die Widerstandsmessung herausgestellt. Die Genauigkeit der Einstellung wurde durch die Vorschaltung der beiden Zusatzwiderstände  $r_1$  und  $r_2$  verzehnfacht. Nach einiger Übung war es leicht möglich, innerhalb 6—10 Sekunden eine Widerstandsmessung auszuführen. Die Erwärmung der Platinfolie während dieser Zeit durch den Meßstrom ist so gering, daß sie für die



vorliegenden relativen Messungen nicht als Fehlerquelle in Betracht kommt. Für 60 Sekunden Stromschluß ergab sich eine Änderung kleiner als 0,03 Proz. des Folienwiderstandes, für 10 Sekunden etwa 0,005 Proz. Der Widerstand einer neu eingesetzten Folie betrug etwa 0,17 Ohm, er unterliegt kleineren Schwankungen, da es nicht möglich ist, jede Folie mit der gleichen Länge in der nämlichen Weise einzusetzen.

Hinsichtlich der Messung und der Berechnung des Widerstandes auf Grund der verfeinerten Brückenmethode sei auf die Dissertation selbst verwiesen; es war möglich, eine Änderung derselben auf 0,002 Promille festzustellen. Im folgenden seien nur die wichtigsten der angestellten Untersuchungen hinsichtlich der Fehlerquellen wiedergegeben.

## § 2. Meßgenauigkeit und Fehlerquellen.

Da die Widerstandswerte sowohl als auch der lichtelektrische Strom stets ein Abklingen mit der Zeit nach dem letzten Glühen aufweisen, wurden hierüber Versuche angestellt, um etwaige Fehler für die genaue Ermittlung zu eliminieren. In Fig. 4 sind in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dargestellt:

- a) Das Abnehmen des Widerstandes nach dem Glühen (in Fig. 4 sind  $S_4$ ,  $S_5$  und  $S_6$  geschlossen).
- b) Der Verlauf des Thermostromes, der sich beim Abkühlen der Folie nach dem Glühen ergibt (in Fig. 4b sind  $S_4$  und  $S_6$  geschlossen,  $S_5$  geöffnet).
- c) Der Verlauf des Thermostromes des äußeren Meßkreises. (Ohne Folie, in Fig. 4b sind  $S_6$  geschlossen,  $S_4$  und  $S_5$  geöffnet.)
- d) Die Abnahme des lichtelektrischen Effektes.

Aus der Figur erkennt man, daß der Widerstand anfangs rasch abnimmt und nach 50 Minuten nur noch ganz allmählich, fast konstant bleibt. Daß sich die Folie sehr rasch abkühlt bzw. die Temperatur ausgleicht infolge der Wärmeableitung der Kupferstäbe, zeigt die Kurve b). Nach 25 Minuten schwanken die einzelnen Werte nur noch sehr wenig. Die Ordinaten zu b als auch zu c sind Skalenteile der Millimeter-skala, an der die Ausschläge des Galvanometers mit dem Fernrohr abgelesen werden.

Bei einer Meßgenauigkeit der Widerstandsänderung von 0,002 Promille (entsprechend 1 Skt. an der Galvanometerskala in Fig. 4 rechte Skala) entspräche der Differenz von +55 und -70 Skalenteilen eine durch den Thermostrom vorgetäuschte Widerstandsänderung, von 0,23 Promille für den eine Minute

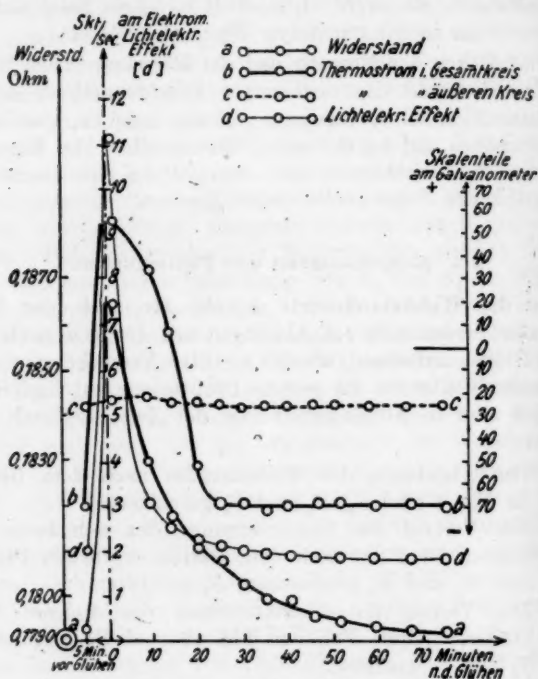


Fig. 4.

nach dem Glühen gemessenen Wert. Da der Widerstand aber in 25 Minuten (nach dieser Zeit ist der Thermostrom konstant) um 3,8 Proz. abnimmt, so ist ersichtlich, daß der Fehler infolge des Thermostromes keinen merklichen Einfluß ausübt auf die Bestimmung des Widerstandes und derselbe ganz zu vernachlässigen ist, wenn für die endgültige Messung stets so lange gewartet wird, bis sich konstante Werte ergeben.

Je weiter eine Folie entgast ist, um so flacher wird auch

die Abkühlungskurve (d). Die Erklärung ergibt sich aus der Tatsache, daß, je geringer der Gasgehalt einer Glühfolie ist, um so geringer auch die Zahl der abgegebenen Ionen, die sich als Wolke der Folie vorlagern. Hüttemann (9) stellt in einer experimentell sehr geschickten Weise fest, daß neben positiven Metallionen auch positive Ionen sowohl von Wasserstoffatomen, als auch von Wasserstoffmolekülen abgegeben werden und R. Suhrmann (10) zeigte, daß auch schwere negative Gasionen ausgeschleudert werden. Sobald nun die Folie für die lichtelektrische Messung isoliert und belichtet wird, werden die positiven Ionen, die infolge der positiven Spannung am Netz zu ihr hinwandern, den lichtelektrischen Effekt scheinbar erhöhen. Mit der Zeit jedoch verschwindet die Ionenwolke und der lichtelektrische Effekt tritt als solcher allein auf und zeigt konstante Werte. Man kann die Zerstörung der vorgelagerten Ionen wohl auch noch beschleunigen, indem man die Folie nach dem Glühen dauernd belichtet. Die Kurve nähert sich dann rascher dem konstanten Werte. Weitere Beobachtungen in dieser Hinsicht wurden angestellt. So ergab sich z. B. an Folien, die tagelang durch mehrere tausend intermittierte Glühungen entgast worden waren, eine umgekehrte Erscheinung (vgl. Lit. 12), zunächst zeigte das Elektrometer eine negative Aufladung, die durch dauerndes Belichten der Folie allmählich verschwand und zu der positiven, die dem lichtelektrischen Effekt entsprach, überging. Ferner ist es für den endgültig sich ergebenden lichtelektrischen Effekt nicht gleichgültig, ob während des Dauerbelichtens nach dem Glühen a) die Folie isoliert war und + 240 Volt am Netz lagen, oder b) - 240 Volt an der Folie und das Netz an Erde liegen. Bei der gleichen Meßmethode (Folie stets am Elektrometer und am Netz die positive Spannung von + 240 Volt) ergab sich für den Fall a ein größerer lichtelektrischer Strom als im Falle b. Da unter den gleichen Verhältnissen gemessen wurde, ist der Unterschied sicherlich nicht ausschließlich auf die Verschiedenheiten des Feldes in geometrischer Hinsicht zurückzuführen. Über die weiteren Ergebnisse derartiger Untersuchungen, die noch fortgeführt werden, soll später berichtet werden.

Man erkennt, daß bei den konstanten Werten durch die auftretenden Thermoströme keinerlei Störung hervorgerufen wird, die bei der angewandten Methode einen fehlerhaften

Einfluß ausübt, denn durch die in den Kurven *b* und *c* angegebenen Werte kann nämlich nur eine scheinbare Widerstandsänderung von 0,013 Proz. vorgetäuscht werden, wenn man als Nullpunkt die in der Fußnote<sup>1)</sup> definierte Ruhelage des Galvanometers wählt.

Die lichtelektrische Messung (stets nur im hohen Vakuum) (Druck  $< 10^{-6}$  mm Hg) wurde in der Weise ausgeführt, daß man nach Öffnen des Erdschlüssels so lange wartete, bis das Elektrometer eine konstante Aufladegeschwindigkeit zeigte, und nun wurde die zum Durchlaufen von einer bestimmten Anzahl Skalenteilen erforderliche Zeit bestimmt. Nach Einsetzen der Folie wurde die ganze Anordnung mehrmals mit gut getrockneter Luft durchspült und die Zellwandung einige Stunden lang durch heiße Asbestplatten auf etwa 150—200° erwärmt unter stetem Arbeiten der Diffusionspumpe. Eine höhere Temperatur [um alle Gasreste fortzubringen, wäre eine solche von 500—600° nötig (15)] konnte wegen der Siegelackkittungen nicht gewählt werden. Infolge des großen Durchmessers der Zelle dürfte die erreichte genügen. Da der Silberbelag der Zelle infolge der Quecksilberdämpfe mit der Zeit stark angegriffen wurde, mußte später zur Erhaltung des elektrostatischen Schutzes um die vier Zuleitungen der beiden Folien in der Zelle ein im Durchmesser 4,5 cm messender Zylinder aus weitmächtigem Kupferdrahtnetz angebracht werden. Er war gerundet und reichte auf eine Entfernung von etwa 3 cm an die Folie heran (Fig. 1).

Der lichtelektrische Effekt der Kontrollfolie blieb während der Versuche mit der anderen Folie konstant, nachdem erstere, am Anfang von der adhärierenden Gasschicht befreit, einen bestimmten lichtelektrischen Effekt zeigte. Von Zeit zu Zeit — namentlich nach sehr langen Entgasungsperioden der Unter-

1) Die Folie war bereits vorher 500mal intermittiert geglüht worden und hatte danach 24 Stunden im Vakuum gestanden. Die Glühstromstärke betrug 3,70 Amp. (helle Weißglut). Für die vorstehenden Untersuchungen wurde die Folie 3 Min. ohne Unterbrechung geglüht. Unter der Nullstellung des Galvanometers wurde bei dieser Untersuchung diejenige verstanden, bei welcher sich das Instrument stromlos (in Fig. 4b Schalter  $S_0$  offen) einstellte. Hingewiesen sei auf den regelmäßigen Verlauf der Kurve *d*, auf der alle Beobachtungswerte zu liegen kommen; ein Beweis dafür, daß es für lichtelektrische Messungen vorteilhafter ist, die Folie an das Elektrometer zu legen, als das Netz.

suchungsfolie — war es jedoch nötig, die Kontrollfolie durch einmaliges, sehr kurzes Glühen von der vorgelagerten Gas-schicht zu befreien, um den alten Ausschlag am Elektrometer wieder zu erhalten. Das zur Bestrahlung verwandte ultra-violette Licht lieferte eine Quarz-Quecksilberlampe der Quarz-lampengesellschaft Hanau (mit 110 Volt Gleichstrom betrieben, Spannungsdifferenz an den Elektroden 50 Volt, Stromstärke 2,40 Amp.). Die durch zwei schmale Spaltblenden ausgeblenden Lichtbündel durchliefen eine Quarzlinse (vgl. Fig. 2), das Quarzfenster der Zelle und trafen auf die Mitten der beiden Folien. Wie die Untersuchungen von M. Sende und H. Simon (18) bereits gezeigt haben, ist es nötig, die Folienmitte zu belichten, wenn man scharf unterschiedene Verhältnisse erhalten will, da bei Belichtung einer größeren Fläche infolge der Gasdiffusion im Platin von den Enden her die Wirkung des Gaseinflusses nicht so deutlich zu erkennen ist. Eine eingehende Prüfung ergab, daß durch reflektiertes Licht von den Zellwänden, dem Netz und den Zuleitungen her keinerlei störender Einfluß auf die lichtelektrische Messung ausgeübt wird.

### § 3. Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen.

Insgesamt wurden 20 Platinfolien untersucht. Die Tabelle und Figg. 5a, b zeigen den Verlauf des lichtelektrischen Effektes und des elektrischen Leitungswiderstandes in Abhängigkeit vom Gasgehalt einer Platinfolie. Herausgegriffen wurde gerade diese Folie, weil sie sowohl in Wasserstoff, als auch in Sauerstoff untersucht worden ist. Für die Entgasung ist es besonders wichtig, die Glüh-temperatur möglichst nahe der Schmelztemperatur des untersuchten Metalles bei kurzer Glühzeit zu wählen. Man ersieht deutlich (vgl. Tabelle), wie mit zunehmender Glüh-temperatur auch der lichtelektrische Effekt abnimmt. Nach 1500 Glühungen betrug derselbe nur noch 3,1 Skalenteil pro Sekunde. Die Folie blieb dann  $3\frac{1}{2}$  Tage im Vakuum ( $< 10^{-6}$  mm Hg) stehen, die Diffusionspumpe war während dieser Zeit in Betrieb. Der lichtelektrische Effekt sank auf 1,2 Skt/sec. Nunmehr wurde die Folie nochmals durch 1500 Glühungen entgast. Man erkennt, daß während des Stehens im Vakuum sowohl der innere Gasgehalt der Folie durch Diffusion zugenommen hat, als auch sieht man,

Tabelle zu Fig. 5a und 5b.

Glühstrom	Anzahl der Glühungen nach insges.	Lichtelektr. Effekt in Skt/sec.	Widerst. in Ohm	Bemerkungen
3,45 Amp.	0	0	0,1771	insges. 120 Gln.
3,45 "	1	18	0,1771	
3,45 "	2	21	0,1771	
3,45 "	3	22	0,1771	
3,45 "	4	23	0,1771	
3,45 "	5 <sup>1)</sup>	23,5	0,1771	
3,45 "	8	19,0	0,1771	
3,45 "	10	14,0	0,1771	
3,45 "	20	8,8	0,1771	
3,45 "	50	7,8	0,1771	
3,45 "	120	7,7	0,1771	
3,61 Amp.	200	7,0	0,1772	insges. 480 Gln.
3,61 "	350	6,0	0,1773	
3,61 "	600	5,9	0,1781	
3,66 Amp.	900	3,2	0,1800	insges. 900 Gln. 1700° helle Weißglut
3,66 "	1500	3,1	0,1861	
—	—	2,5	0,1855	12 <sup>h</sup> im Vakuum
—	—	1,2	0,1823	72 <sup>h</sup> im Vakuum
3,66 Amp.	1	3,1	0,1823	insges. 1500 Gln. Helle Weißglut 1700°
3,66 "	2	5,0	0,1823	
3,66 "	4	7,0	0,1823	
3,66 "	100	6,0	0,1824	
3,66 "	300	4,0	0,1826	
3,66 "	600	3,3	0,1833	
3,66 "	1000	3,1	0,1844	
3,66 "	1500	3,1	0,1861	
—	200	2,8	0,1850	200 Gln. in 15 mm Hg Druck O <sub>2</sub> (1700° C)
3,66 Amp.	1	2,0	0,1851	zweimal kurz geglüht i. Vakuum
3,66 "	2	1,3	0,1861	
—	200	1,5	0,1852	insges. 500 Gln. in 30 mm Hg Druck O <sub>2</sub> bei 1700° C
—	500	1,4	0,1914	
3,66 Amp.	200	1,2	0,1916	insges. 1000 Gln. im Vak., um O <sub>2</sub> wieder auszutreib.
3,66 "	1000	1,1	0,1920	
—	100	10,4	0,1910	insges. 800 Gln. in 30 mm Hg Druck H <sub>2</sub> bei 1700° C
—	300	16,7	0,1864	
—	500	19,5	0,1805	
—	800	20,4	0,1790	
—	600	22,0	0,1780	

1) Die Glühdauer für die ersten 5 Glühungen betrug nur Bruchteile einer Sekunde, für die folgenden jedesmal 10 Sek.

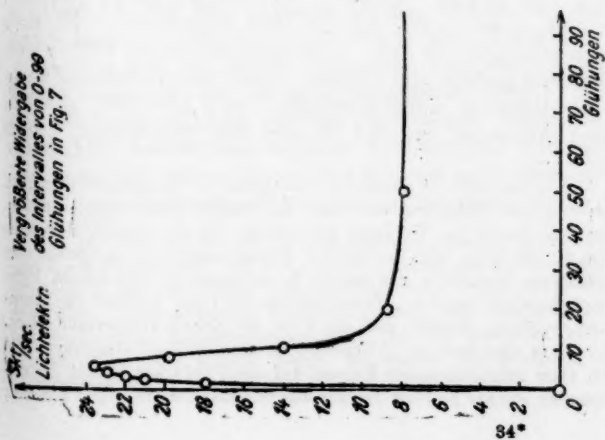


Fig. 52.

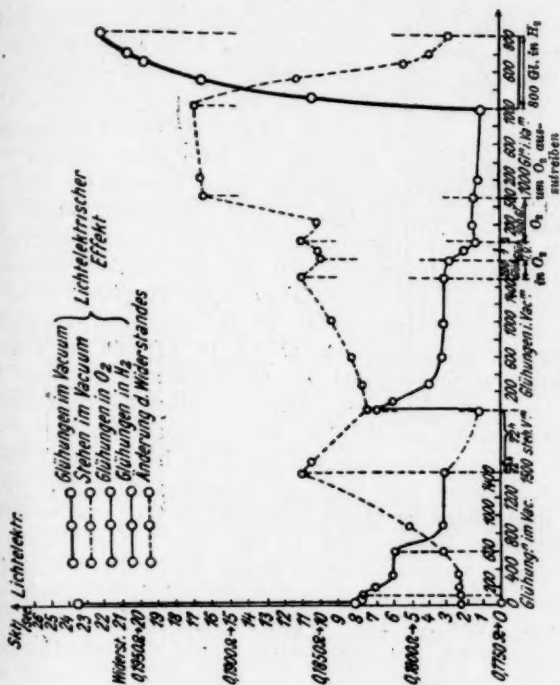


Fig. 5b.



daß an dem wieder auftretenden, allerdings bedeutend kleineren Maximum sich eine adhärierende Gasschicht gebildet hat. Während des Stehens im Vakuum war keine flüssige Luft vor die Zelle gelegt worden. Der Endwert ergab sich wieder zu 3,1 Skt/sec. Darauf wurden 15 mm Hg-Druck Sauerstoff eingelassen und dabei die Folie bei etwa 1700° geglüht. Beim Glühen im Vakuum entsprach dieser Temperatur eine Glühstromstärke von 3,66 Amp.<sup>1)</sup> Die Temperatur wurde mittels eines Kurlbaum-Holbornschen Pyrometers bestimmt und die schwarze Temperatur auf die des blanken Platins umgerechnet. Bei der Gasaufnahme wurde möglichst in der Nähe des Schmelzpunktes geglüht, da die Absorptionsfähigkeit mit steigender Temperatur wächst (12, 13, 14) und bei konstanter Temperatur proportional der Quadratwurzel aus dem Druck des Gases ist. Nach 200 Glühungen nahm der lichtelektrische Effekt von 3,1 auf 2,8 Skt. ab. Nunmehr wurde der Sauerstoff wieder ausgepumpt und die Folie nur zweimal kurz mit heller Weißglut (3,66 Amp. im Vakuum geglüht und jedesmal der lichtelektrische Strom gemessen; es trat eine weitere Abnahme von 50 Proz. auf 1,3 Skt. ein. Nach diesen zwei Glühungen wurden nochmals 30 mm Hg-Druck Sauerstoff eingelassen und die Folie insgesamt 500mal darin geglüht (Temperatur 1700°). Der lichtelektrische Effekt wurde nach 200 Glühungen (zu dem Zweck wurde das betreffende Gas, hier der Sauerstoff, später der Wasserstoff, jedesmal wieder ausgepumpt und im Vakuum  $< 10^{-6}$  mm Hg-Druck gemessen) bestimmt, sowie nach weiteren 300 Glühungen. Er blieb nahezu konstant (1,4 Skt). Daraufhin wurde die Folie wieder im Vakuum geglüht und entgast. Nach 1000 Glühungen zeigte das Elektrometer einen Ausschlag von 1,1 Skt/sec, also eine weitere Abnahme um 0,3 Skt/sec war eingetreten. Jetzt

1) Um die Folie in Sauerstoff und später in Wasserstoff (bezüglich Herstellung und Reinigung der Gase vgl. Dissertation) ebenso stark zu glühen wie vorher im Vakuum, war bereits bei den ersten Messungen (Kurve *a* und *b* in Fig. 7) die den Glühstromstärken entsprechenden Temperaturen der Folie mit einem Kurlbaum-Holbornschen Pyrometer festgestellt worden. Beim Glühen im Gase wurden die Stromstärken jeweils so gewählt, daß die Folie die gleiche Temperatur erhielt. In der Figur sind nur die „Vakuum-Glühstromstärken“ eingetragen und die im Gase aufgenommenen Kurven auf diese reduziert, damit die entsprechenden Punkte gleicher Temperatur übereinander zu liegen kommen.



wurde die Zelle mit 30 mm Hg-Druck Wasserstoff gefüllt und die Folie insgesamt 800mal darin geglüht (Temp. 1700°). Die lichtelektrische Elektronenemission wurde nach 100, 300, 600 und 800 Glühungen ermittelt. Sie nahm sehr rasch zu.

Die Widerstandskurve zeigt im ersten Teil<sup>1)</sup> — dem Entgasungsprozeß — bis zur sechshundertsten Glühung nur einen schwachen Anstieg, von hier ab jedoch nimmt der Widerstand mit abnehmendem Gasgehalt der Folie rasch zu und erreicht nach 1500 Glühungen den Wert 0,1861 Ohm. Während des  $9\frac{1}{2}$ tägigen Stehens im Vakuum geht der Widerstand wieder zurück auf 0,1823 Ohm infolge der stattfindenden Gasdiffusion in der Folie. Nach abermaligen 1500 Glühungen mit der Höchststromstärke 8,66 Amp. erreicht er wieder den früheren Endwert 0,1861 Ohm. Nach weiteren 200 Glühungen in Sauerstoff (15 mm Hg-Druck) geht er wieder auf 0,1850 Ohm zurück. Die beiden Glühungen im Vakuum erhöhen den Widerstand auf seinen alten „entgasten“ Wert 0,1861 Ohm. Nochmaliges Glühen in 30 mm Hg-Druck Sauerstoff ergibt zunächst nach 200 Glühungen eine Abnahme auf 0,1852 Ohm, nach weiteren 300 m jedoch erhöht sich der Widerstand auf 0,1914 Ohm. Die daran sich wieder anschließende Entgasung der Folie ergibt ein Ansteigen auf den Maximalwert von 0,1920 Ohm, d. h. der Widerstand hat um 8,4 Proz. seines Anfangswertes (0,1771 Ohm) zugenommen. Die Beladung der Folie mit Wasserstoff ließ den Widerstand auf 0,1780 Ohm sinken. Daß dieser Wert dem anfänglichen so nahe kommt, er ist nur 0,5 Proz. über letzterem gelegen, darf wohl als seltener Zufall angesehen werden, denn erstens wird durch das viele Glühen ein Teil des Metalls zerstäuben und zweitens werden Umlagerungen in der Struktur stattfinden; beide Vorgänge sind aber von Einfluß auf den elektrischen Leitungswiderstand (14). Das anfangs langsame Ansteigen der Widerstandskurve mag sich daher erklären, daß sich erst nach einer größeren Anzahl von Glühungen gleichsam kleine Kanälchen in der Folie

1) Die von F. Credner (43) beobachtete zunächst erfolgende Abnahme des Widerstandes, die sich nach G. Tammann (44) durch eine Neuorientierung der gerichteten Lamellen der Folie erklärt, konnte durch ausgeführte Kontrollversuche bestätigt werden, zeigt sich aber bei den hier vorliegenden Untersuchungen nicht, da von vornherein mit einer höheren Temperatur geglüht wurde, bei welcher das Minimum bereits überschritten ist.

bilden, die dem im Metall eingeschlossenen Gas ein rascheres Entweichen ermöglichen. Daß es sich hierbei um derartig molekulare Umwandlungen handelt, zeigt eine Betrachtung der geglühten Folie unter dem Mikroskop. Die Oberfläche erscheint jetzt als poröses kristallinisches Gefüge. Diese Vorstellung wird auch noch gestützt durch die Tatsache, daß bei einer Folie, die bereits mehrmals entgast und wieder mit Gas beladen worden ist, sich diese Prozesse viel rascher vollziehen als der erste. Wie aus Fig. 5 zu ersehen ist, ist der Einfluß des Sauer- und Wasserstoffs sowohl für das Verhalten des elektrischen Leitvermögens, als auch für den lichtelektrischen Effekt von gegensätzlicher Auswirkung. Wird die Platinfole in ersterem geglüht, so fällt der Widerstand zunächst etwas, um dann ziemlich rasch anzusteigen. Die lichtelektrische Elektronenemission hingegen nimmt ab bzw. bleibt nahezu konstant. Eine Erklärung hierfür mag das Verhalten der beiden Effekte zu geben, wenn man die Folie wieder entgast, d. h. also, den Sauerstoff durch Glühen im Vakuum unter stetem Arbeiten der Diffusionspumpe austreibt. Die Pausen (50 Sek.) zwischen den einzelnen Glühungen (10 Sek.) wurden so gewählt, daß der Druck dabei in der Zelle nicht über  $5 \cdot 10^{-6}$  mm Hg stieg. Man kann sich vorstellen, daß durch das Glühen im Sauerstoff noch ein weiterer Teil des im Metall befindlichen Gases gebunden wird, der durch bloßes Glühen im Vakuum nicht mehr ausgetrieben werden kann. Beim Glühen wird das Gas aus den tiefer liegenden Schichten nach der Oberfläche hingedrängt und durch die Einwirkung des Sauerstoffes ein Zurückdiffundieren des Restgases in die Folie bei Abkühlung derselben verhindert, indem der Sauerstoff den Wasserstoff oxydiert. Erneutes Glühen verdampft dann leicht das gebildete Wasser. — Analoge Erscheinungen fanden z. B. auch E. B. Maxted (16), H. Freundlich und H. Kaempfer (17) sowie Wilson und Richardson (42). Die damit fortschreitende Entgasung des Metalls bedingt aber eine starke Zunahme des Widerstandes — da besonders die tieferen Schichten entgast werden — und eine geringe, oder auch keine Abnahme des lichtelektrischen Effektes, da dieser ja nur abhängig ist von dem Zustand der obersten Metallschicht (von etwa  $30 \mu$  Tiefe, s. Lit. 24), die bereits durch die Glühungen im Vakuum, bevor der Sauerstoff Zutritt hatte, soweit als möglich entgast worden ist.

Anders verhält es sich, wenn eine entgaste Folie in Wasserstoff geglüht wird. Dieser dringt in die Folie ein und mit dem dadurch steigenden Gasgehalt des Metalls steigt der lichtelektrische Effekt und der Widerstand nimmt ab. Die Zunahme des Widerstandes von Platin durch Glühen in Sauerstoff steht im Einklang mit den Versuchen von Szivessy (18), die Abnahme durch Beladung mit Wasserstoff mit den Arbeiten von Korselt (19), M. v. Pirani und A. R. Meyer (20), Wilson und Richardson (42). Eine Arbeit von Koller (21) ist besonders interessant, da dünne, kathodenzerstäubte Platinspiegel untersucht werden und somit Schlüsse auf das molekulare Gefüge gezogen werden können. Schichten, die bei 0,03 mm Hg-Druck hergestellt waren, zeigten stets eine Abnahme des Widerstandes, wenn unmittelbar nach ihrer Herstellung möglichst vollständig, d. h. bei Koller unter 0,005 mm Hg-Druck evakuiert wurde. Der Betrag und die Zeitdauer der Widerstandsverminderung hängt von der Dicke der Spiegel ab. Nach mehreren Stunden ist der Endzustand erreicht. Der Vorgang wird beschleunigt durch Temperaturerhöhung. Koller erklärt sich diese Abnahme so, daß ein Teil des Widerstandes, der von den Kontaktstellen der einzelnen Metallkristalle herührt, durch das Auftreten einer Sammelkristallisation verringert wird. Eine experimentelle Stützung erfährt diese Erklärung durch Versuche, die Koller anstellte, indem er während des Alterungsprozesses Luft, Sauerstoff oder Wasserstoff in das Gefäß eintreten ließ. Die Widerstandsverminderung hörte sofort auf, meist ergab sich sogar momentan eine Erhöhung. Die Wirkung hängt stark ab vom Druck des Gases. Durch abermaliges Evakuieren sowohl, als auch durch weiteres Erwärmen kann man die Fortsetzung der Bildung von Sammelkristallen erreichen, die beim Zulassen des Gases dadurch unterbrochen wird, daß sich die einzelnen kleinen Kriställchen durch Absorption mit einer Gashaut umgeben. Auf diese Weise wird die weitere Zusammenballung verhindert. Der durch das Altern erreichte Endzustand ist abhängig von der Temperatur. Eine weitere Erwärmung bewirkt ein erneutes Sinken des Widerstandes, dies setzt sich fort bis zu einem Minimum. Nachdem dieses durchschritten ist, wächst der Widerstand über alle Grenzen. Die Erklärung dafür sieht Koller darin, daß es für jede Schichtdicke eine Grenze gibt, bei der schließlich

nicht mehr genügend Metall vorhanden ist, so daß beim Zusammenballen Lücken entstehen, wodurch der Widerstand sehr stark anwächst und schließlich unendlich groß wird. Daß die Verhältnisse bei dünnen Schichten ganz anders liegen als bei dicken ist verständlich. Bei ersteren haben Wasser- und Sauerstoff den gleichen Wirkungssinn hinsichtlich der Widerstandsänderung, bei letzteren entgegengesetzten. Ebenso weicht auch der Temperaturkoeffizient des Widerstandes dünner Schichten erheblich von dem des massiven Platins ab. Bei 200° C beträgt er beispielsweise 0,002, d. h. etwa  $\frac{4}{7}$  von dem des massiven Metalls. T. W. Reynolds (41), der ebenfalls durch Kathodenzerstäubung hergestellte Pt-Schichten untersuchte, fand außerordentliche Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur. War die Temperatur der Oberfläche bei Herstellung der Schicht niedriger als 40° C, so wurde durch Einwirkung von Sauerstoff der Widerstand vermindert, während Wasserstoff unter gleichen Verhältnissen fast keine Veränderung hervorrief. Eine Erhitzung der Schicht auf 50—350° C ergab in Sauerstoff eine Widerstandserhöhung, die bei sehr dünnen Schichten über alle Grenzen anstieg. Blieb man unterhalb jenes Grenzwertes, so war die zeitliche Zunahme des Widerstandes unter dem Einfluß des Gases umkehrbar, wenn die Temperatur erniedrigt wurde. Wasserstoff rief unter gleichen Bedingungen ebenfalls ein starkes Anwachsen des Widerstandes hervor.

Wie aus diesen Ergebnissen der beiden Arbeiten, die sich z. T. widersprechen, hervorgeht, ist es unmöglich, ausgehend von dünnen Schichten Schlüsse zu ziehen auf das Verhalten des massiven Metalls.

Pirani und Meyer (20) fanden, daß reines Platin keine Widerstandsänderung zeigt, nur unreines Platin erfährt eine Widerstandsverminderung durch Beladung mit Wasserstoff. Die Verfasser suchen die Erklärung in einer Einwirkung des CO und zwar soll C an das Pt abgegeben werden unter dem Einfluß des H<sub>2</sub>. G. Tammann und H. Schönert (22) haben jedoch nachgewiesen, daß C bei Pt selbst bei 100° C nicht einwandert. Ebenso haben A. Sieverts und E. Jurisch (23) nachgewiesen, daß CO und Schwefeldioxyd in Pt unlöslich sind.

Daß bei Pirani und Meyer die Versuchsbedingungen nicht mit unbedingter Sicherheit den von ihnen gezogenen

Schluß erlauben, ersieht man daraus, daß sie auch bei unreinem Pt keine Widerstandsänderung erhielten, wenn der Wasserstoff ruhend (meist ließen sie ihn über den glühenden Pt-Draht hinstromen) verwandt wird, was um so mehr verwundert, als ja bekanntlich iridiumhaltiges Platin Wasserstoff sehr stark absorbiert.

Daß von reinem Platin ebenfalls Wasserstoff okkludiert wird, ist einwandfrei von A. Sieverts und W. Krumbhaar (26, 27) nachgewiesen. Ebenso spricht hierfür die große Anzahl Arbeiten auf lichtelektrischem Gebiet. Es sei hierüber verwiesen auf die ausführliche Behandlung dieser Frage bei W. Hallwachs (1), der die gesamte Entwicklung der lichtelektrischen Erscheinungen bis etwa zum Jahre 1914 gegeben hat, sowie G. Wiedmann (28), der einen Überblick über die weiteren lichtelektrischen Arbeiten aus den Jahren 1915 bis 1921 gibt. Es seien deshalb hier nur einige Arbeiten aus den letzten Jahren angeführt.

Ein sehr interessanter Nachweis, daß die Größe des lichtelektrischen Effektes durch die Menge des im Metall gelösten Wasserstoffs bedingt wird, haben F. Krüger und A. Ehmer (30) erbracht an Palladium-Silberlegierungen, deren Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff sehr wesentlich vom Mischungsverhältnis der beiden Komponenten abhängt. Laurice L. Lockrow (29) untersucht den Einfluß von Sauerstoff und Wasserstoff auf die Elektronenemission eines glühenden Pt-Drahtes. Er findet, daß Sauerstoff ebenso wie Luft die Elektronenemission etwas herabdrückt. Den Einfluß des Wasserstoffs führt er auf eine Reaktion mit den Verunreinigungen (Fett- und Öldampf) auf den Drähten zurück, nicht auf eine solche mit dem Platindraht selbst, da er nur bei derartigen Drähten eine dauernde, starke Vermehrung der Elektronenemission erhielt, nicht aber bei reinem Platin. Dieser letzte Schluß ist auf Grund der Versuchsbedingungen nicht zwingend, denn Lockrow nimmt nur eine „Reinigung“ des U-förmig aufgehängten Pt-Drahtes vor, indem er ihn abwechselnd in Luft und Wasserstoff glüht. Dann läßt er den Wasserstoff für die eigentliche Untersuchung zu. Dabei ist aber übersehen, daß sich das Platin durch das vorangegangene Glühen im Wasserstoff bei der Reinigung bereits stark mit Wasserstoff beladen hat, so daß ein nochmaliges Glühen darin nur eine

momentane Steigerung geben kann, bis eben das bei der gewählten Glühtemperatur eintretende Gleichgewicht zwischen abgegebenem und aufgenommenem Gas sich einstellt. Wilhelm Frese (33) fand ebenfalls, daß alle starken Oxydationsmittel ( $\text{HNO}_3$  oder Sauerstoff in statu nasc.) die Lichtelektrizität herabdrücken, Reduktionsmittel hingegen, besonders naszierender Wasserstoff, erhöhen sie ganz erheblich, und zwar anwachsend, je länger die Reaktion dauert. Nach Freses Ansicht wird die Verminderung der Lichtelektrizität verursacht durch die Bildung dünnster Oxydschichten. Eine den lichtelektrischen Strom herabsetzende Wirkung des Sauerstoffs fanden auch schon Th. Wulf und R. Nothdurft, sowie S. Werner (32), während H. Eichler (31) ebenso wie bei Wasserstoff- auch bei Sauerstoffbeladung eine Zunahme findet. Doch sind deren Versuchsbedingungen nicht derart, daß diese steigernde Wirkung ausschließlich dem Sauerstoff zuzuschreiben wäre. H. Eichler macht das zu untersuchende Platinblech zur Scheidewand zwischen einer elektrolytischen Zelle und dem entgasten Raum, in dem sie die Lichtelektrizität mißt. Die Oberfläche der Platte wurde vorher abgeschmirgelt (eine Reinigungsmethode, die erfahrungsgemäß sehr anfechtbar ist) und dann unter dauernder Gasentwicklung belichtet. Das Platinblech war hierbei Kathode für die Beladung mit Wasserstoff und Anode für die Beladung mit Sauerstoff. Die Stärke des lichtelektrischen Effektes war abhängig von der Stromstärke im Elektrolyten. Bei dieser Art der Anordnung spielen aber noch eine Reihe anderer Faktoren mit.<sup>1)</sup>

**§ 4. Einfluß des Hg-Dampfes auf die Messung des photoelektrischen Stromes einer entgasten, mit  $\text{O}_2$  und mit  $\text{H}_2$  beladenen Pt-Folie.**

Im Gegensatz zu diesen Beobachtungstatsachen findet Velo, daß die Behandlung einer entgasten Folie mit Kohlen-

---

1) Von amerikanischer Seite — Shenstone (5) — ist in allerjüngster Zeit wiederholt eine Einwirkung eines elektrischen Stromes innerhalb der belichteten Folie auf den lichtelektrischen Effekt festgestellt worden, allerdings unter Versuchsbedingungen, die für die sich hierbei ergebenden komplizierten Verhältnisse keine scharfen Schlüsse erlauben. Es zeigte sich, daß der lichtelektrische Effekt mit wachsender Stromstärke zunahm, vgl. hierzu auch die Arbeit von R. Dämpelmann und W. Hein (34).

dioxyd, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Wasserdampf und Leuchtgas keine wesentliche Änderung des lichtelektrischen Stromes zur Folge hat.

Velo glaubt, mit seiner Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung die Folie wirklich entgasen zu können im Gegensatz zu den im hiesigen Institut ausgeführten Arbeiten, bei denen nach seiner Meinung die Folie nicht entgast worden ist; zitiert werden von ihm nur W. Hallwachs (37), G. Wiedemann und W. Hallwachs (36), M. Sende und H. Simon (13), nicht aber die Arbeit von R. Suhrmann (35), in welcher die Verschiebung der roten Grenze der Lichtelektrizität des Platins in Abhängigkeit vom Gasgehalt untersucht und bestätigt wurde, während Velo eine solche Verschiebung nicht findet und wie das Folgende zeigt, bei seinen Versuchsbedingungen auch nicht finden konnte.

Nach Velos Auffassung sei die Platinfolie in den von ihm angeführten Dresdner Arbeiten gar nicht entgast gewesen, da die Glühdauer ( $130 \times 20$  Sekunden, also insgesamt 43 Minuten bei Sende und Simon) zu kurz sei. Nun haben aber langjährige Erfahrungen gezeigt, daß es bei hoher Temperatur vor allem auf kurze Glühzeitintervalle ankommt (möglichst nahe dem Schmelzpunkte des Metalls), um eine Erwärmung und die damit verbundene Gasabgabe der Glühstromzuleitungen zur Folie zu verhüten, da sonst die ausgetriebenen Gase selbst mit den besten zurzeit verfügbaren Vakuumpumpen nicht schnell genug fortgeschafft werden können. Die Folie okkludiert beim Erkalten stets wieder einen großen Teil derselben, und selbst tagelanges Glühen führt zu keiner Entgasung [vgl. auch Lit. (38)]; namentlich wenn die Zelle so kleine Dimensionen aufweist, und die Folie in U-Form aufgehängt ist, wie bei den Veloschen Versuchen. Die von ihm verwandten Platinfolien waren 130 mm lang, 3,4 mm breit und 0,08 mm dick. Da zur Entgasung eine Glühtemperatur möglichst nahe dem Schmelzpunkt erforderlich ist, so ist die Gasabgabe von den der Folie sehr nahe liegenden Zellwänden (nach Velos Zeichnung etwa 1–1,5 cm), den eisernen Zuleitungsdrähten, die eine Pizeinkittung durchsetzen und sicher einen großen Teil der Wärme bis zu dieser leiten, ganz erheblich. Da Velo den McLeod nicht in der Nähe der Zelle, sondern vor der eigentlichen Hochvakuumpumpe — also zwischen die Diffusions- und Vor-



pumpe — eingeschaltet hat, und die Güte seines eigentlichen Hochvakuums nur mit einem Geißlerrohr prüft, so ist seine Angabe, in der Zelle habe der Druck *sehr viel* unter  $6 \cdot 10^{-5}$  mm Hg betragen, nicht überzeugend.

Der Versuchsgang der Veloschen Messungen ist folgendermaßen. Nachdem er sich durch Versuche überzeugt hat, daß eine Verschiebung der roten Grenze mit abnehmendem Gasgehalt der Folie nicht eintritt, führt er seine Untersuchungen im wesentlichen für die Quecksilberlinie  $\lambda = 254 \mu\mu$  aus. Er beginnt mit 1 Amp. die Folie 10 Minuten lang zu glühen, ohne

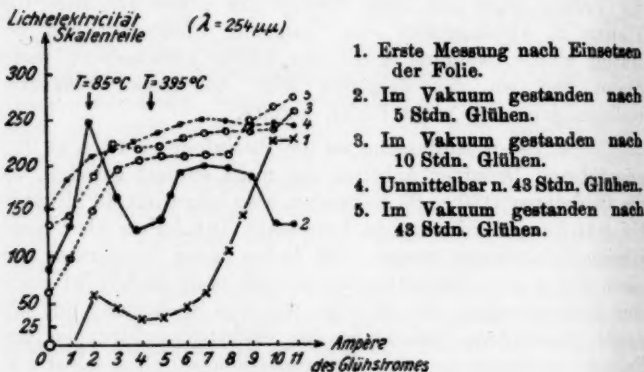


Fig. 6.

Unterbrechung. Danach mißt er die lichtelektrische Elektronenemission und glüht wieder mit 2 Amp. 10 Minuten lang. Nach Messung des sich hiernach ergebenden lichtelektrischen Effektes glüht er 10 Minuten mit 3 Amp. und so fort bis zu einer Glühstromstärke von 11 Amp., der nach seinen Angaben  $1900^\circ \text{C}$  entsprechen. Hier bricht er stets ab; warum er dies getan, begründet er nicht, zumal er sich doch dabei immer noch rund  $400^\circ \text{C}$  unterhalb des Schmelzpunktes vom Platin befindet, also noch weit davon entfernt ist, ein durch Glühen entgast Metall vor sich zu haben. Es ist daher auch nicht zu verwundern, wenn er nach 43 Stunden Glühen die gleichen Kurven erhält, wie nach 10 Stunden. Es bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus, zwischen dem beim Glühen abgegebenen und beim Erkalten wieder aufgenommenen Gas. Im Gegen-



satz zu den Ergebnissen der bereits zitierten Arbeiten findet er infolgedessen, daß der lichtelektrische Effekt des entgasten, also des „reinen Platins“ wie Velo sagt, sich nicht dem Werte Null nähert, sondern eine ganz ansehnliche Größe besitzt, etwa in der Größenordnung des maximal von ihm mit der Folie überhaupt erreichten Wertes (etwa 250 Skalenteile). Fig. 6 ist der Arbeit Velos — dort Fig. 5, S. 602 — entnommen. Man ersieht daraus, daß das Minimum bei 4 Amp. verschwindet durch langandauerndes Glühen und die ganze Kurve nach oben rückt. Die für 11 Amp. angegebenen Werte der Kurven 2, 3, 4 wären also nach Velo als der lichtelektrische Effekt des reinen Platins anzusehen. Beiläufig sei erwähnt, daß es gar nicht möglich ist, die Kurven von W. Hallwachs, sowie M. Sende und H. Simon ohne weiteres mit denen von Velo zu vergleichen, da bei ersteren bereits die *erste* Glühung mit einer Stromstärke möglichst nahe dem Schmelzpunkt des Platins angeführt wurde, weil es in erster Linie darauf ankam, zunächst die Oberfläche von der adhärierenden Gasschicht zu befreien und anschließend daran die Folie vollkommen zu entgasen. Das Maximum bei Velo besitzt infolgedessen eine ganz andere Bedeutung, als das in den Arbeiten der genannten Verfasser. Während letztere damit wirklich den Maximalwert der lichtelektrischen Empfindlichkeit geben, befindet sich Velo bei seinem Maximum ein ganzes Stück rechts des Hallwachs'schen Maximums, d. h. aber, auf dem abnehmenden Teil der Kurve. Denn der Augenblick, bei dem die adhärierende Gasschicht, die hemmend auf die Elektronenemission wirkt, gerade völlig beseitigt ist (Maximum bei Hallwachs), ist nur bei sehr kurzer Glühdauer (Bruchteile einer Sekunde) nach einigen wenigen Glühungen zu erhalten, während Velo stets 10 Minuten lang glüht. Velo befindet sich bei seinen Glühungen auf einer Stelle der Kurve, welche etwa in Fig. 5 derjenigen nach 600 Glühungen bei einer Glühstärke von 3,65 Amp. entspricht. Würde man dort die gleiche Stromstärke beibehalten, so bliebe die Lichtelektrizität selbst nach mehreren tausend Glühungen dieselbe; es stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der Gasabgabe und der Gasaufnahme der Folie her. Nur ein Steigern der Stromstärke führt zur weiteren Entgasung, nicht aber ein andauerndes Glühen. Velo jedoch bricht, wie bereits gesagt, bei 11 Amp. ab und kann infolgedessen niemals

entgaste Folien bekommen, ganz abgesehen davon, daß durch die U-förmige Aufhängung der Folie deren Entgasung sehr erschwert ist.

Um Aufschluß über die Verhältnisse, namentlich über den Ursprung des bei Velo bei 4 Amp. (etwa 300–400° C) auftretenden Minimums zu erhalten, wurden mit der in Fig. 1

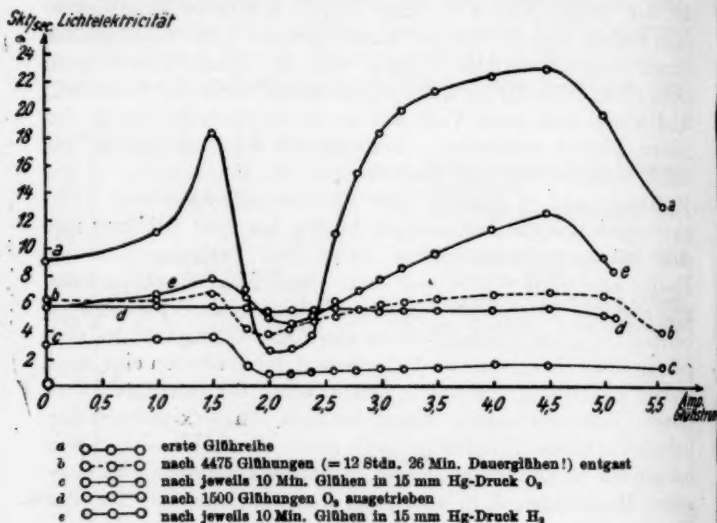


Fig. 7.

gezeichneten Zelle einmal einige Folien nach dem Verfahren Velos behandelt und untersucht, d. h. also, jeweils 10 Minuten lang mit wachsender Stromstärke geglüht. Hierbei wurde aber nicht bei einer Temperatur von 1300° C abgebrochen, sondern bis nahe an den Schmelzpunkt des Platins (1760° C) herangegangen. Fig. 7 zeigt das Ergebnis der Messungen. Die Kurve a) zeigt denselben Verlauf, den auch Velo erhält, nur daß nach ihm die Messung etwa zwischen 4 und 4,5 Amp. (Temperatur etwa 1300°) hätte abgebrochen werden müssen. Nunmehr wurde die Folie entgast und zwar durch 4475 intermittierte Glühungen mit 5,55 Amp. Glühstromstärke (helle Weißglut). Danach wurde wieder eine Meßreihe aufgenommen (Kurve b) in der Weise, daß die Folie jedesmal 10 Minuten

lang mit den angegebenen Stromstärken geglüht wurde. Die Kurve zeigt noch deutlich das Minimum bei etwa 2 Amp. Die beiden Maxima jedoch sind erheblich abgeflacht, auch ist die ganze Kurve nach unten gerückt, d. h. der lichtelektrische Effekt erheblich zurückgegangen. Nunmehr wurde Sauerstoff (15 mm Hg) zugelassen, die Folie mit 1 Amp. 10 Minuten lang darin geglüht und nach dem Auspumpen der lichtelektrische Effekt gemessen. Danach wurden wieder 15 mm Hg-Druck Sauerstoff eingelassen, die Folie mit 1,5 Amp. 10 Minuten lang geglüht und nach anschließendem Evakuieren der lichtelektrische Strom gemessen. Dieser Versuch wurde durchgeführt bis zu einer Glühstromstärke, die derjenigen im Vakuum von 5,55 Amp. entsprach.

Man ersieht deutlich, daß durch das Glühen in Sauerstoff der lichtelektrische Effekt durchweg abgenommen hat. Nunmehr wird die Folie in der bereits geschilderten Weise durch intermittiertes Glühen entgast; nach 1500 Glühungen wurde die Kurve *d*) aufgenommen, sie ist wieder etwas nach oben gerückt, verläuft nahezu horizontal und zeigt keine Andeutung eines Maximums oder Minimums.

Anschließend daran wurde dieselbe Meßreihe wie vorher in Sauerstoff nunmehr in 15 mm Hg-Druck Wasserstoff durchgeführt und Kurve *e*) erhalten. Das Minimum, das beim Sauerstoff noch schwach auftrat, hebt sich wieder deutlich hervor und der Effekt nimmt stark mit wachsender Glühstromstärke in Wasserstoff zu, d. h. also, der Wasserstoff dringt in die Folie ein und bedingt ein Steigen der Lichtelektrizität. Da nur eine einzige Glühung von jedesmal 10 Minuten für jede Glühstromstärke in dem betreffenden Gas vorgenommen ist, so ist die Gasbeladung der Folie natürlich verhältnismäßig gering und die Unterschiede treten nicht so deutlich hervor. Die hier geschilderten Versuchsreihen, die in Fig. 7 dargestellt sind, wurden ausgeführt, ohne daß die Quecksilber- und Fettdämpfe durch flüssige Luft ausgefroren wurden, da die Versuchsbedingungen die gleichen sein sollten, wie bei Velo.

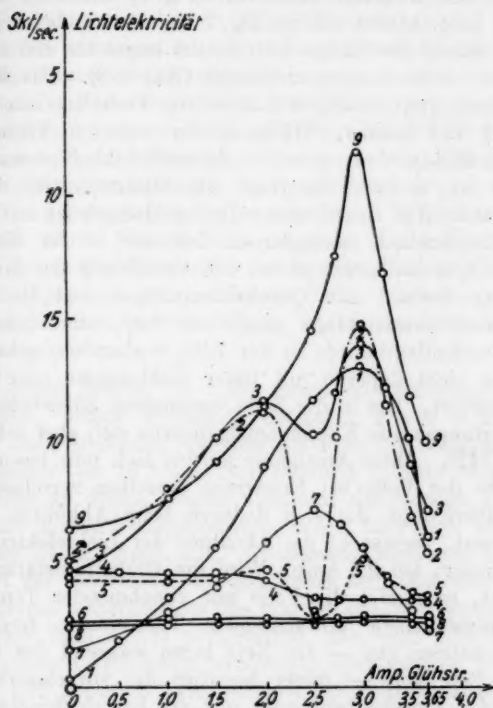
Ohne auf Velos Kritik der Arbeiten von W. Hallwachs, sowie M. Sende und H. Simon, die von ihm vollständig mißverstanden sind, und eine Reihe von weiteren irrigen Schlüssen und Widersprüchen, die sich für ihn ergeben, da

seine Folien gar nicht entgast sind, näher einzugehen, sei hier nur noch seine Vorstellung erwähnt, die er sich über das Zustandekommen der beiden Maxima bzw. des Minimums macht.

Zur Erklärung der Beobachtungen wird angenommen, daß die Wirkung des Gases ausschließlich in der Bildung einer den Elektronenausstritt erschwerenden Oberflächenschicht besteht. Durch geringe Erwärmung wird, solange noch Gas im Metall okkludiert ist, hauptsächlich dieses an die Oberfläche befördert und so die störende Gasschicht verstärkt. Beim Abkühlen diffundiert dabei stets wieder Gas in die Folie zurück und der lichtelektrische Effekt nimmt auf diesem Teil der Kurve (Fig. 6 zwischen 2 und 4 Amp.) ab. Erst bei Erhitzung auf höhere Temperaturen übersteigt die Verdampfung des Gases von der Oberfläche den Nachschub aus dem Innern. Das für das Gleichgewicht beim Abkühlen erforderliche Gas wird dann durch Diffusion aus dem Metall oder von dem Gas in der Zelle geliefert, bis die Pumpen Zeit gehabt haben, den Druck zu vermindern. Der lichtelektrische Effekt wächst dadurch an (Fig. 6, Teil der Kurve von 4 Amp. an aufwärts). Die nach mindestens 10 Stunden Glühen erreichten konstanten Werte spricht Veto als den reinen Metalleffekt des Platins an, da praktisch alles Gas aus der Folie entfernt sei. Inwieweit zu dieser Annahme auf Grund seiner Versuche eine Berechtigung vorliegt, ist nicht zu erkennen.

Wichtig erschien es, eine Aufklärung zu suchen, welchen Ursprunges das Minimum zwischen 300 und 400° C sei. Merkwürdig war, daß dasselbe immer wieder auftrat. Selbst nach mehreren tausend Glühungen (vgl. Fig. 7, Kurve b), nach denen wohl anzunehmen war, daß zum mindesten eine wesentliche Verminderung des Gasgehaltes der Folie eingetreten sein mußte, ist das Minimum noch vorhanden. Es wurde nun nochmals eine neue Folie — sie war etwas schmaler als die in Fig. 7 — (infolgedessen treten die Maxima und das Minimum bei anderen Glühstromstärken auf) untersucht. Die Versuchsfolge war die gleiche, wie bereits geschildert, nur daß diesmal aufs sorgfältigste alle Quecksilber- und Fettdämpfe in dem U-Rohr durch Kühlung mit flüssiger Luft unmittelbar vor der Zelle ausgefroren wurden, die bereits vorgelegt war, ehe die Pumpen in Betrieb gesetzt wurden. Kurve 1 in Fig. 8 zeigt die erste Meßreihe, die nach dem Einsetzen der Folie aufgenommen

wurde, nachdem sie  $1\frac{1}{2}$  Stunde im Vakuum gestanden hatte. Die Kurve stieg stetig an bis zu einem Maximalwert und nahm



- 1 — neu eingesetzte Folie, gekühlt mit flüssiger Luft
- 2 — " " " , nicht gekühlt
- 3 — " " " , gekühlt mit flüssiger Luft
- 4 — nach 4580 Glühungen, " " " "
- 5 — " 4580 " , nicht gekühlt
- 6 — " 6570 " , gekühlt mit flüssiger Luft
- 7 — mit  $O_2$  beladen, gekühlt mit flüssiger Luft
- 8 — nach 1300 Glühungen  $O_2$  ausgetrieben, gekühlt m. flüss. Luft
- 9 — mit  $H_2$  beladen, gekühlt mit flüssiger Luft

Fig. 8.

mit wachsender Glühstromstärke wieder ab. Darauf wurde die flüssige Luft fortgenommen, während die Diffusionspumpe

in Betrieb blieb. Nach einigen Stunden wurde wieder eine Meßreihe durchgeführt (Kurve 2). Ganz deutlich trat jetzt das bei den früheren Versuchen (Fig. 7) erhaltene Minimum bei 2,5 Amp. wieder auf (in Fig. 7 lag es etwa bei 2,2 Amp.). Darauf wurde die flüssige Luft wieder angesetzt und nach drei Stunden die Messungen wiederholt (Kurve 3). Das Minimum zeigte sich zwar noch, war aber im Verhältnis zu dem in Kurve 2 viel kleiner. Während der weiteren Versuchsfolge blieb die flüssige Luft, soweit nicht ausdrücklich etwas anderes erwähnt ist, dauernd vorgelegt, das Minimum trat dann nie wieder auf. Auf Grund dieser Beobachtungen ist mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß der in der Zelle vorhandene Quecksilberdampf bei der Ausbildung des Minimums mitwirkt. Sobald mit Quecksilberpumpen und McLeod in einer Hochvakuumanlage gearbeitet wird, sind bekanntlich stets Quecksilberdämpfe in der Zelle vorhanden, sobald man dieselben nicht dauernd mit fester Kohlensäure oder flüssiger Luft ausfriert. Der in der Zelle vorhandene Silberbelag, sowie die Zuleitungen aus Kupfer amalgamieren sich aber sehr leicht (vgl. S. 512). Diese Amalgame werden sich nun besonders in der Nähe der Folie bei Erwärmen derselben zersetzen. Der Quecksilberdampf, der sich dadurch beim Abkühlen vor die Folie lagert, verursacht die Abnahme der Lichtelektrizität — das Minimum bei 2,5 Amp. Wird die Glühstromstärke weiter gesteigert, so sendet die Folie mit zunehmender Temperatur einen immer mehr anwachsenden Thermionen- und Glüh-elektronenstrom aus — am Netz lagen während des Glühens stets + 240 Volt — dieser beseitigt die vorgelagerten, adhären den Quecksilberdämpfe und der lichtelektrische Effekt nimmt zu. Wenn es nun gelingt einerseits, die Quecksilberdämpfe, die aus der Zelle herausgepumpt werden und andererseits diejenigen, die von der Pumpe her kommen und in die Zelle eindringen wollen, mittels flüssiger Luft auszufrieren, so muß damit auch das Minimum verschwinden. Diese Vorstellung wurde durch den experimentellen Befund bestätigt. Namentlich das Abnehmen des Minimums von Kurve 3 gegenüber dem der Kurve 2 zeigt deutlich, daß alleiniges Vorschalten von flüssiger Luft, nachdem einmal Quecksilberdämpfe in den Zellraum eingedrungen sind, noch nicht genügt, um das völlige Verschwinden zu bewirken. Erst nachdem die Folie mit größeren

Stromstärken (größer als 2,5 Amp.) geglüht wird, und der Glühelektronenstrom gleichsam reinigend auf die Oberfläche der Folie und den Gasraum davor gewirkt hat, verschwindet das Minimum völlig. Dabei ist sicherlich auch die bei größerer Stromstärke bedeutend größere Gasabgabe mit beteiligt, indem durch das Absaugen des ausgetriebenen Gases auch der Quecksilberdampf mitgerissen wird und sich dann in dem Kühlrohr niederschlägt. Zum anderen erhärtet auch Kurve 1 die gemachte Annahme. Hierbei waren vor dem Einsetzen der Folie die Kupferzuleitungen frisch gereinigt worden und auf diese Weise sicherlich frei von Amalgam. Gleich nach dem Einsetzen wurde flüssige Luft vorgelegt und erst eine halbe Stunde später die Quecksilberpumpe angeheizt, so daß sicherlich kein Quecksilberdampf in die Zelle treten konnte. Wie die Beobachtungsergebnisse zeigen, bildete sich jetzt auch kein Minimum aus.

Nunmehr wurde die Folie durch intermittiertes Glühen (3,65 Amp., hellste Weißglut) entgast. Kurve 4 zeigt den Verlauf einer Meßreihe, nachdem die Folie im Vakuum (Druck stets kleiner als  $10^{-4}$  mm Hg) 4530mal geglüht worden ist. Um sicher zu gehen, wurde nochmals die flüssige Luft entfernt und Kurve 5 aufgenommen. Sofort tritt auch wieder das Minimum bei 2,5 Amp. auf. Gleichzeitig wird aber auch von dem bei der Zersetzung des Amalgams sich bildenden Quecksilberdampfe adhärrierendes Gas von den mit einer Amalgamhaut behafteten Stellen mit fortgerissen, das beim Abkühlen der Folie in deren Oberfläche eindringt, infolgedessen muß beim Glühen mit größeren Stromstärken der lichtelektrische Effekt etwas ansteigen. Das bei 3,0 Amp. wieder, wenn auch schwach, auftretende Maximum bestätigt diese Annahme. Nunmehr wurde wieder flüssige Luft angesetzt, die Folie einmal 5 Minuten lang mit 3,65 Amp. geglüht und nach einigen Stunden eine weitere Meßreihe aufgenommen. In Fig. 8 ist dieselbe nicht mit eingezeichnet, da sie sich mit denen der Kurve 4 fast völlig deckt. Das Maximum und Minimum ist wieder verschwunden. Daraufhin wurde die Folie noch weiter entgast. Nach nochmaligen 2040 Glühungen mit 3,65 Amp. — also insgesamt bisher 6570 Glühungen — diese bedeuten, um mit den Veloschen Zahlen vergleichen zu können,  $18\frac{1}{4}$  Stunden Dauerglühen — ergab sich Kurve 6, die fast horizontal ver-



läuft. Der lichtelektrische Effekt beträgt nur 2,5–3 Skt. pro Sekunde. Mit einer Folie derselben Dimensionen aus dem gleichen Stück Platin wurde die maximale lichtelektrische Empfindlichkeit bestimmt, es ergaben sich 60 Skt. pro Sekunde, die erreicht wurden nach dreimaligem Glühen mit 3,65 Amp. von je einer Sekunde Dauer, so daß der lichtelektrische Strom der im vorstehenden untersuchten Folie als auf etwa  $\frac{1}{20}$  herabgedrückt betrachtet werden kann.<sup>1)</sup> Von einer weiteren Entgasung und damit verbundener Verminderung der Lichtelektrizität wurde abgesehen, um ein vorzeitiges Durchbrennen der Folie zu vermeiden, da dieselbe noch in Wasserstoff und Sauerstoff untersucht werden sollte.

Man ersieht hieraus auch, daß man bei den Messungen Velos eigentlich keinen definierten Ausgangswert hat, auf den man die lichtelektrische Empfindlichkeit der einzelnen Stadien verschiedener Folien beziehen kann, da man nicht weiß, wie stark die Folie während den einzelnen Glühperioden der ersten Meßreihe bereits entgast wird.

Nunmehr wurde in die Zelle Sauerstoff eingeleitet bis zu einem Druck von 30 mm Hg. Die Folie blieb 14 Stunden darin stehen und wurde insgesamt 2000mal mit heller Weißglut darin geglüht. Nach Auspumpen des Sauerstoffs wurde die Folie wieder im Vakuum untersucht und eine vollständige Meßreihe aufgenommen. Kurve 7 in Fig. 8 zeigt den Verlauf. Das Minimum tritt nicht auf, an seiner Stelle erscheint ein Maximum, zu dessen Erklärung läßt sich annehmen, daß eine Reaktion stattgefunden hat zwischen den letzten noch vorhandenen Resten Sauerstoffs und dem im Platin enthaltenen Gas, das, wie die früheren Versuche bestätigten, durch das vorausgegangene Glühen in 2° an die Oberfläche diffundiert und es hat sich eine adhärierende Schicht vor der Folie ausgebildet, die erst beim Glühen mit höheren Stromstärken im Vakuum von der Oberfläche weggetrieben wird. Daß das

1) Daß dieser Schluß erlaubt ist, beweist die Tatsache, daß man bei gleich dimensionierten Folien desselben Metallstückes bei gleichen Glühstromstärken zwar verschiedene Anfangswerte für den lichtelektrischen Effekt, aber stets dieselben, höchstens um 3–5 Proz. unterschiedenen maximalen Werte erhält, wenn man durch einige wenige, sehr vorsichtig auszuführende, kurze Glühungen die adhärierende Gasschicht beseitigt (vgl. auch Lit. 13).



Maximum bereits bei einer Glühstromstärke von 2,5 Amp. erscheint und nicht wie bei der gasbeladenen (Luft und Wasserstoff) Folie bei 3,0 Amp. — d. h. bei einer Temperatur, die um etwa  $125^{\circ}$  niedriger ist, als die bei 3,0 Amp. — ist ebenfalls nicht ohne weiteres zu erklären. Weitere Untersuchungen, möglicherweise mit spektral zerlegtem Licht, könnten vielleicht Klärung der Frage bringen<sup>1)</sup>, als auch die Tatsache erklären, daß dieses Maximum sich nicht zeigt (Fig. 7), wenn die Folie unter anderen Bedingungen in Sauerstoff geglüht wird. Hingewiesen sei aber darauf, daß auch in Fig. 8 (Kurve 7) der Anfangswert ebenso wie der Endwert sich ungefähr von derselben Größe zeigen (ersterer etwas kleiner) wie diejenigen der entgasten Folie. Diese geringe Abnahme der Lichtelektrizität steht im Einklang mit den früher geschilderten Versuchen (Fig. 5), allerdings war dort die Temperatur stets nur nahe dem Schmelzpunkt gewählt, d. h. es kann hier nur der Endwert (3,65 Amp.) zum Vergleich herangezogen werden.

Die Folie wurde weiterhin durch 1300 intermittierte Glühungen im Vakuum entgast. Die danach aufgenommene Meßreihe gibt Kurve 8. Sie verläuft ebenso wie Kurve 6, d. h. es ist die Entgasung in beiden Fällen etwa die gleiche, weder ein Minimum, noch ein Maximum treten auf.

Jetzt wurde Wasserstoff bis zu einem Druck von 80 mm Hg eingelassen und die Folie 1200mal darin mit heller Weißglut geglüht. Nachdem der Wasserstoff wieder ausgepumpt worden war, wurde die mit Wasserstoff beladene Folie untersucht. Die Ergebnisse der Meßreihe sind aus Kurve 9 ersichtlich. Deutlich tritt das Maximum bei 3,0 Amp. auf und der Endwert liegt erheblich höher als der der ent-

1) Es wäre zu entscheiden, ob es sich um einen reinen Temperatur- oder auch um einen selektiven Photoeffekt handelt, wie ihn z. B. R. Pohl und P. Fringsheim (40) und G. Wiedmann (39) am Kalium fanden. Beim Kalium sind zwei Maxima nachgewiesen, das eine bei  $\lambda = 436 \mu\mu$ , das der Einwirkung des Wasserstoffs, das andere bei  $\lambda = 313 \mu\mu$ , das der des Sauerstoffs zugeschrieben werden muß. Beseitigt man das durch Hinzulassen von Sauerstoff hervorgehobene Maximum ( $\lambda = 313 \mu\mu$ ) durch Entgasung des Metalls (Erwärmung in hohem Vakuum) wieder und führt nunmehr Wasserstoff zu, so tritt das „Wasserstoffmaximum“ nicht, wie zu erwarten wäre, bei  $\lambda = 436 \mu\mu$  auf, sondern ein neues Maximum für  $\lambda = 366 \mu\mu$  ergibt sich.

gasten Folie, in völliger Übereinstimmung mit den früheren Resultaten.

Die bei allen Messungen gleichzeitig durchgeführte Bestimmung des elektrischen Leitungswiderstandes ergab für die einzelnen Zustände der Folie (frisch eingesetzt, entgast — beladen mit Sauerstoff bzw. Wasserstoff) die gleichen Resultate, wie bereits ermittelt (vgl. Fig. 5), so daß hier von einer Wiedergabe abgesehen werden kann.

#### § 5. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

1. Mit der Entgasung von Platinfolien nimmt der lichtelektrische Effekt ab und der elektrische Leitungswiderstand zu; diese Tatsachen stehen im Einklang mit der Vorstellung, daß beide Effekte Funktionen der in der Folie enthaltenen freien Elektronen sind, deren Anzahl mit abnehmendem Gasgehalt geringer wird.

2. Durch Glühen in Sauerstoff wird der lichtelektrische Strom wenig beeinflußt (er nimmt im allgemeinen etwas ab), während der Widerstand zunimmt. Daran anschließendes weiteres Glühen der Folie im Vakuum setzt den photoelektrischen Strom herab und erhöht den Widerstand. Eine Erklärung für diese Erscheinung wird gegeben.

3. Beladen der Folie mit Wasserstoff erhöht den lichtelektrischen Effekt stark, letzterer geht weit über den maximalen Wert einer frisch eingesetzten Folie hinaus. Gleichzeitig nimmt der Widerstand erheblich ab. Die durch die Okklusion des Wasserstoffs eintretende Vermehrung der freien Elektronen in der Folie erklärt den Verlauf beider Effekte.

4. Die Versuche Velos (3) wurden wiederholt. Dabei zeigte sich, daß dieser gar nicht „völlig entgast“ Folien auf dem von ihm eingeschlagenen Weg erhalten konnte. Seine Kritik der Arbeiten von W. Hallwachs, sowie M. Sende und H. Simon wird damit hinfällig. Durch Versuche wurde erwiesen, daß die experimentellen Ergebnisse Velos nicht in der von ihm vorgenommenen Weise gedeutet werden können. Der lichtelektrische Effekt ist in der von Velo gegebenen Größenordnung nicht ein reiner Metalleffekt, sondern das im Metall gelöste Gas — das Gasmetall — ist der Hauptträger, dessen Beseitigung den Effekt herabsetzt. Das sich bei etwa

300—400° C ergebende Minimum der lichtelektrischen Empfindlichkeit wird auf der Folie vorgelagerte Quecksilberdämpfe zurückgeführt, die in der Zelle vorhanden sind bzw. aus den Amalgamen entbunden werden. Beim Abkühlen der Folie lagern sich dieselben an und vor dieselbe und setzen den photoelektrischen Strom herab.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. W. Hallwachs und seinem Nachfolger, Hrn. Prof. Dr. H. Dember meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die Anregung und das unterstützende Interesse, mit dem sie an dem Fortschreiten der Arbeit teilgenommen haben.

Dresden, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, Januar 1924.

#### Literaturverzeichnis.

- 1) W. Hallwachs, Handb. d. Rad. Bd. III. Akad. Verl.-Ges. 1916.
- 2) L. A. Velo, Phys. Rev. S. 251. Oktober 1918.
- 3) L. A. Velo, Phil. Mag. (6) 45. Nr. 267. S. 593. March 1923.
- 4) A. G. Shenstone, Phil. Mag. (6) 41. Nr. 246. S. 916. 1921.
- 5) A. G. Shenstone, Phil. Mag. S. 918. Mai 1923; Phil. Mag. (6) 42. Nr. 250. S. 596. 1921.
- 6) J. Franck, Ztschr. f. Phys. 9. S. 259. 1922.
- 7) P. Beckmann, Ann. d. Phys. 46. S. 481—502. 1915.
- 8) F. Stumpf, D. Phys. Ges. 16. S. 989. 1914.
- 9) W. Hüttemann, Ann. d. Phys. 52. S. 816. 1923.
- 10) R. Suhrmann, Ztschr. f. Phys. 13. S. 117. 1923.
- 11) P. W. Bridgman, Phys. Rev. 17. S. 161—194. 1921.
- 12) H. Dember, Ann. d. Phys. (4) 30. S. 137. 1909.
- 13) M. Sende u. H. Simon, Ann. d. Phys. 65. S. 697. 1921.
- 14) R. Suhrmann, Ztschr. f. Phys. 19. S. 1. 1923.
- 15) D. Ulrey, Phys. Rev. 14. S. 160. 1919.
- 16) E. B. Marted, Journ. Chem. Soc. 117. S. 1280. 1920.
- 17) H. Freundlich u. H. Kaempfer, Ztschr. f. Phys. Chem. 40. S. 681. 1915.
- 18) G. Szivessy, Ann. d. Phys. 23. S. 963. 1907.
- 19) Joh. Korselt, Die variablen Absättigungselemente der Atome. Verl. Verein. Druckereien, Zittau 1919, P. Gutte.
- 20) M. v. Pirani u. A. R. Meyer, Ztschr. f. Elektrochemie S. 444. 1910.
- 21) L. R. Koller, Phys. Rev. (2) 18. S. 221—235. 1921.
- 22) G. Tamman u. H. Schönert, Ztschr. f. anorg. Chemie 122. S. 27—43. 1922.

- 23) A. Sieverts u. E. Jurisch, *Ztschr. f. Phys. Chem.* 44. S. 2394 bis 2404. 1911.
- 24) A. Partzsch u. W. Hallwachs, *Ann. d. Phys.* 41. S. 247. 1913.
- 25) Fr. Rother, *S. A. Leipz. Ber. math. phys. Kl.* 64. S. 5—12. 1912.
- 26) A. Sieverts, *Ztschr. f. Elektrochem.* 16. S. 707—718. 1910.
- 27) A. Sieverts, *Ztschr. f. Phys. Chem.* 60. S. 129. 1907.
- 28) G. Wiedmann, *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik* 19. Bd. 2. S. 112.
- 29) L. L. Lockrow, *Phys. Rev.* (2) 19. S. 97—113. 1922.
- 30) F. Krüger u. N. Ehmer, *Ztschr. f. Phys.* 14. S. 1—5. 1923.
- 31) H. Eichler, *Ztschr. f. wiss. Phot.* 16. S. 10—32 u. 60—68. 1916.
- 32) A. Werner, *Uppsala Univ. Arskrift* 1914.
- 33) W. Frese, *Ztschr. f. wiss. Phot.* 21. S. 37—44. 1921.
- 34) R. Dümpelmann u. W. Hein, *Ztschr. f. Phys.* 22. S. 368. 1924.
- 35) R. Suhrmann, *Ann. d. Phys.* 67. S. 43. 1922.
- 36) G. Wiedmann u. H. Hallwachs, *Verh. d. D. Phys. Ges.* S. 105. 1914.
- 37) W. Hallwachs, *Phys. Ztschr.* S. 571. 1920.
- 38) G. Belloc, *Rev. gen. des sciences pure et appl.* 30. S. 131. 1919.
- 39) G. Wiedmann, *Verh. d. D. Phys. Ges.* 17. S. 343. 1915.
- 40) R. Pohl u. P. Pringsheim, *Verh. d. D. Phys. Ges.* 17. S. 336. 1914.
- 41) F. W. Reynolds, *Phys. Rev.* (2) 23. 1924.
- 42) Wilson u. Richardson, Marx, *Handb. d. Radiologie*, Bd. IV. S. 492ff.
- 43) F. Credner, *Ztschr. f. Phys. Chem.* 82. S. 457. 1913.
- 44) G. Tammann, *Lehrbuch der Metallographie*, 2. Aufl. S. 125. Leipzig 1921.

(Eingegangen 17. Juni 1925.)

## 5. Struktur des Ni-Spektrums, II; von Karl Bechert.

In einer ausführlichen Arbeit<sup>1)</sup> ist bereits über das Ni-Bogenspektrum berichtet worden; es wurden Triplett- und Singuletterme nachgewiesen. Die vorliegende Note soll die bisher veröffentlichten Resultate vervollständigen und einige allgemeinere Bemerkungen bringen.

### § 1. Termtabelle, Auswahlregeln.

Zuerst vereinigen wir alle in vorliegender Arbeit angegebenen Energiestufen des Ni-Spektrums in einer Termtabelle. Die Anordnung ist dieselbe wie in der vorigen Arbeit: Die Termwerte sind vom tiefsten Niveau ausgezählt, dem wir den Wert  $0 \text{ cm}^{-1}$  zuschreiben. Singulett-, Triplett-, Quintett-system sind durch Verwendung großer lateinischer, kleiner lateinischer und kleiner griechischer Lettern kenntlich gemacht<sup>2)</sup>; der untere Index ist Sommerfelds innere Quantenzahl; obere Indices dienen zur Unterscheidung von Termen gleichen Azimutalquantums<sup>3)</sup>, die derselben Multiplizität angehören.

Man sieht, daß alle hier zusammengestellten Terme verkehrt sind, ebenso wie die früher angegebenen. Die letzte Spalte von Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Termkombinationen. Es finden sich darunter außer den Sprüngen um 1; 0, 2 im Azimutalquantum auch zweimal Übergänge  $\Delta k = 3$ ; wir meinen die Multipletts  $p^1g^1$  und  $p^1\gamma^1$ . Wir kommen so

1) Vgl. K. Bechert u. L. A. Sommer, Ann. d. Phys. 77. S. 351. 1925 und eine vorläufige Mitteilung in der Bayr. Akad. 7. Februar 1925.

2) Die von Russell und Saunders vorgeschlagene Bezeichnungsweise (vgl. Astr. Journ. 61. S. 64. 1925) wäre vorzuziehen; doch müssen wir hier an der alten Schreibart festhalten, da wir dieselbe auch im ersten Teil der Ni-Arbeit angewandt haben.

3) Die Zahlen, die wir im Text Azimutalquanten nennen, sind im Sinne Heisenbergs (vgl. Zeitschr. f. Phys. 32. S. 841. 1925) l-Werte.

Tabelle 1.

Term- symbol	Term- wert in $\text{cm}^{-1}$	Aufspaltungen	Kombinierende Terme
$\delta_1^1$	25753,57	912,40	$D^1, d^1, d^2, d^3, f^1, f^2, \varphi^1$
$\delta_2^1$	26665,97		
$\gamma_0^1$	27260,96	748,95	$D^1, F^1, p^1, d^1, d^2, f^1, f^2, \varphi^1$
$\delta_3^1$	27414,92		
$\gamma_5^1$	27580,48	528,66	319,52
$\delta_1^1$	27943,58		
$\gamma_4^1$	28068,18	269,52	487,70
$\delta_0^1$	28213,10		
$\varphi_5^1$	28541,94	199,49	$f^1, f^2, \varphi^1$
$\gamma_3^1$	28578,10		
$\varphi_4^1$	28741,43	435,18	
$\gamma_2^1$	29013,28		
$g_5^1$	30922,61	57,09	$D^1, D^2, F^1, p^1, d^1, d^2, f^1, f^2, \varphi^1$
$g_4^1$	30979,70		
$g_3^1$	31786,13	806,43	
$G_4^1$	33590,12		
$\varphi_3^1$	48466,52	619,42	$F^1, d^1, d^2, f^1, f^2, \varphi^1$ $P^1, D^1, D^2, F^1, G^1, p^1, d^1, d^2, \tilde{f}^1, \tilde{f}^{11}, \tilde{f}^2, g^1, \delta^1, \varphi^1, \gamma^1$
$\varphi_4^1$	49085,94		
$P_1^1$	49171,98	691,57	$P^1, D^1, D^2, d^1, d^2, \tilde{f}^1, \tilde{f}^2$ $P^1, D^1, D^2, F^1, F^2, G^1, p^1, d^1, d^2, \tilde{f}^1, \tilde{f}^{11}, \tilde{f}^2, \delta^1$
$d_3^3$	49271,35		
$d_2^3$	49327,94	568,89	56,59
$\varphi_2^1$	49777,51		
$\varphi_2^1$	50346,40	398,17	$P^1, D^1, D^2, F^1, F^2, G^1, p^1, d^1, d^2, \tilde{f}^1, \tilde{f}^{11}, \tilde{f}^2, g^1, \delta^1, \varphi^1, \gamma^1$
$f_4^2$	50466,08		
$\varphi_1^1$	50744,57	839,94	
$f_3^2$	51306,02		
$f_2^2$	52040,46	734,44	

zu der Form der Auswahlregel für  $k$ , wie sie schon gelegentlich der Analyse des Co-Spektrums<sup>1)</sup> veröffentlicht worden ist (unter Bezugnahme auf eben diese Gruppen des Ni):

„Für Kombinationen zwischen zwei ‚gestrichenen‘ oder zwei ‚ungestrichenen‘ Termen sind ungerade  $k$ -Sprünge ( $\Delta k = 1, 3 \dots$ ) erlaubt, für Kombinationen zwischen je einem ‚gestrichenen‘ und einem ‚ungestrichenen‘ Term finden sich nur gerade  $k$ -Sprünge ( $\Delta k = 0, 2 \dots$ ). Dabei sind die Übergänge mit kleinen  $k$ -Änderungen offenbar wahrscheinlicher als solche mit relativ großen  $k$ -Sprüngen; denn die  $\Delta k = 0$ -Kombinationen sind im Durchschnitt viel intensiver als diejenigen mit  $\Delta k = 2$ ; gleiches gilt für das Intensitätsverhältnis von  $\Delta k = 1$  und  $\Delta k = 3$ . Änderungen im Azimutalquantum, die der angegebenen Regel widersprechen, sind verboten.“

Weiterhin folgt aus Tabelle 1, daß Ni neben Singulett-Triplett- und Triplett-Quintett-Multipletts auch *Singulett-Quintett-Interkombinationen* besitzt. Nach Landé<sup>2)</sup> sind Multipletts der letzten Art nicht zu erwarten; wir werden bei den Multiplettbeispielen die Gründe angeben, weshalb wir glauben, an der Realität solcher Gruppen festhalten zu sollen.

Dagegen sei hervorgehoben, daß die Auswahlregel für die innere Quantenzahl  $j$  sich als streng gültig erwiesen hat; in diesem Sinne verbotene Linien sind nicht gefunden worden und nur in den seltensten Fällen sind Linien, die erwartet werden sollten<sup>3)</sup>, in den bisherigen Messungen nicht verzeichnet.

Die Terme  $d^3$  und  $\bar{p}^1$  konnten noch nicht vervollständigt werden.

## § 2. Multipletts im Quintett- und Triplettssystem.

Wir geben im folgenden einige typische Multiplettbeispiele. Der Literaturnachweis über die benutzten Wellenlängenmessungen usw. findet sich in der ersten Arbeit. In den Multiplettschematen stehen die aufs Vakuum reduzierten Wellen-

1) Vgl. K. Bechert u. M. A. Catalán, Zeitschr. f. Phys. 32. S. 336. 1925.

2) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. 15. S. 191. 1923.

3) Natürlich abgesehen von Kombinationen, die an sich wenig wahrscheinlich sind.

zahlen innerhalb des Schemas, an den Rand schreiben wir die inneren Quanten, die Termsymbole und die Aufspaltungen in der gleichen Weise wie früher. (Wellenlängen, Intensitäten und Temperaturklasse sind in Tabelle 2 verzeichnet.)

### I. Quintettsystem.

Wir geben zwei Kombinationen, die einen Term gemeinsam haben ( $\varphi^1$ ):

		$\delta^1$				
$j$		0	1	2	3	4
$\Delta\nu$		269,6	528,63	748,93	912,41	
$\varphi^1$	1	22531,56	22801,04	23329,6 <sup>1)</sup>		
	2		22402,89	22931,52	23680,44	
	3			22362,71	23111,66	24024,1
	4				22420,02	23332,41
	5					22712,91

		$\gamma^1$				
$j$		2	3	4	5	6
$\Delta\nu$		435,18	509,91	487,70	319,52	
$\varphi^1$	1	21731,34				
	2	21333,24	21768,42			
	3	20764,42	21199,60	21709,49		
	4		20507,94	21017,88	21505,61	
	5			20398,44	20886,11	21203,61

Der beiden Multipletts gemeinsame  $\varphi^1$ -Term liegt höher als die beiden anderen ( $\delta^1, \gamma^1$ ); alle Linien sind erst bei hoher Temperatur in voller Stärke entwickelt, wie es der Lage der kombinierenden Terme entspricht (vgl. Niveauschema); im gewöhnlichen Bogen gehören die Diagonallinien beider Multipletts zu den intensivsten des ganzen in Betracht kom-

1) Die Linie ist berechnet.



menden Spektralbereiches.  $\lambda$  4714,416  $\nu_{\text{vac}}$  21205,63 ist „Restlinie“.<sup>1)</sup>

### Intervallregel:

$\delta^1$ theoretisch (nach Landé <sup>2)</sup> )	4:3:2:1 beobachtet:	3,7:3,2:1,1
$\varphi^1$	5:4:3:2	3,6:4:3,3:2,3
$\gamma^1$	6:5:4:3	3,2:3,8:4:3,4

Wie man sieht, ist die Intervallregel nur für  $\delta^1$  gut erfüllt; auffällig ist bei  $\varphi^1$  und  $\gamma^1$  das Abnehmen der theoretisch größten Aufspaltungen. An der Realität der beiden Multipletts kann kein Zweifel bestehen, da das gleiche Temperaturverhalten aller Linien ihre Zusammengehörigkeit beweist. Außerdem sind Terme mit genau gültiger Intervallproportion im Ni ohnehin selten.

### II. Triplettsystem.

Trotzdem der Grundterm des Ni-Spektrums ein  $f$ -Term ist, also relativ hohes Azimutalquantum hat, finden sich Terme mit  $k > 4$  selten. Wir bringen im folgenden einige Kombinationen eines Tripletts- $g$ -Terms ( $g^1$ ), an erster Stelle  $f^1 g^1$ :

$j$	$\Delta \nu$	$f^1$		
		2	3	4
		884,40		1332,12
$g^1$	3	29569,61	30454,01	31786,09
	4		29647,55	30979,70
	5			30922,61

Die Intensitätsverteilung zeigt ein starkes Überwiegen der Diagonale gegenüber den Satelliten erster und zweiter Ordnung, wie es für Kombinationen von hoher azimuthaler Quantenzahl zu erwarten ist.<sup>3)</sup>

Das korrespondierende Multiplett  $d^1 g^1$  ist eine Kombination vom Typus  $\Delta k = 2$ .

1) A. de Gramont, C. R. 171. S. 1106. 1920.

2) A. Landé, Ztschr. f. Phys. 15. S. 189. 1923.

3) Vgl. A. Sommerfeld, „Atombau“, 4. Aufl., S. 653.

$j$	$\Delta \nu$	$d^1$		
		1	2	3
		883,3		675,05
$g^1$	3		30906,26	31581,31
	4			30775,89
	5			

Die Linien  $d_1^1 g_s^1$  und  $d_3^1 g_s^1$  treten nicht auf gemäß dem Auswahlprinzip der inneren Quanten; für  $\lambda$  3248,43 liegt nur eine Beobachtung von Exner-Haschek vor, die nicht sehr genau ist, so daß die zugehörige Aufspaltung des  $g^1$ -Terms ebenfalls mit einem kleinen Fehler behaftet ist.

Von den übrigen  $g^1$ -Kombinationen erwähnen wir noch das Multiplett  $g^1 f^2$ :

$j$	$\Delta \nu$	$g^1$		
		3	4	5
		806,62		56,97
$f^2$	2	20254,31		
	3	19519,70	20326,32	
	4	18679,7 <sup>1)</sup>	19486,30	19543,27

Auch der hochliegende  $f^2$ -Term kehrt in einer Reihe von Kombinationen wieder, die wir hier aber nicht ausführlich anschreiben wollen; man möge dieselben in der Wellenlängentabelle nachlesen.

### § 3. Interkombinationen.

Wie aus dem Niveauschema (vgl. unten) ersichtlich ist, liegt der erste Satz von Quintettermen  $\delta^1$ ,  $\bar{\varphi}^1$ ,  $\gamma^1$  den tiefsten Termen am nächsten. Es müssen also die Multipletts  $f^1 \delta^1$ ,  $d^1 \delta^1$ ,  $f^1 \bar{\varphi}^1$ , ...  $d^1 \gamma^1$ , da sie am frühesten angeregt werden, die temperaturbeständigsten aller Ni-Kombinationen sein. In der Tat gehören alle nach King besonders beständigen Linien den erwähnten Gruppen an. In Absorption wurde keine der Linien beobachtet; da wegen der kleinen Dispersion des Quarz-

1) Berechnet.

spektrographen in diesem Bereich nur starke Linien beobachtet werden können, ist ihr Fehlen auch nicht überraschend.

Von  $f^1 \delta^1$  sind nur die zwei stärksten Linien vorhanden:

$\lambda$ 3749,042,	$\nu_{\text{vac}}$ 26665,96,	$f_4^1 - \delta_3^1$	Temperaturkl. I.
$\lambda$ 3832,865,	$\nu_{\text{vac}}$ 26082,76,	$f_3^1 - \delta_2^1$	" I.

Hingegen ist  $d^1 \delta^1$  ziemlich vollständig:

$j$	$\Delta \nu$	$d^1$		
		1	2	3
		833,47                      675,0		
$\delta^1$	0	26499,96		
	1	269,68	27063,75	
	2	26230,28	26535,1 <sup>1)</sup>	27209,77
	3	25701,85	25786,2 <sup>1)</sup>	26461,19
	4	912,40		25548,79

$\lambda$  3674,105,  $\nu_{\text{vac}}$  27209,77 wird von King als enges Dublett angegeben und ist in unserer Linienordnung auch zweifach eingeordnet (vgl. Tab. 2 der ersten Arbeit); die gemessene Wellenlänge ist also nur ein Mittelwert aus zwei Linien, woraus sich der zu kleine Wert der Aufspaltung  $\delta_3^1 - \delta_2^1$  in diesem Multiplett zwanglos erklärt.

$f^1$  gibt mit  $\gamma^1$  das folgende Multiplett:

$j$	$\Delta \nu$	$f^1$		
		2	3	4
		884,37                      1332,24		
$\gamma^1$	2	26796,72	27681,1 <sup>1)</sup>	
	3	435,14	27245,95	28578,2 <sup>1)</sup>
	4	26361,58	26735,89	28068,13
	5	510,06		27580,42
	6	487,71		
		319,5		

1) Berechnet.

Bemerkenswert ist die Gruppe  $d^1\gamma^1$ :

$j$	$\Delta\nu$	$d^1$		
		1	2	4
		833,26		675,0
$\gamma^1$	2	27900,18	28133,43	28808,4 <sup>1)</sup>
	3		27698,22	28373,22
	4			27863,30
	5			
	6			

Wir haben hier gleichzeitig mit der Änderung der Multiplizität einen Sprung in  $k$  um 2.

Eines der sonderbarsten Liniengebilde des Ni-Spektrums ist  $p^1\gamma^1$ ; es besteht theoretisch nur aus 3 Linien, da alle anderen  $j$ -Übergänge verboten sind. Die Gruppe bestätigt unsere Auswahlregel für  $k$ .

$j$	$\Delta\nu$	$p^1$		
		0	1	2
		283,3		124,2
$\gamma^1$	2		13278,9 <sup>1)</sup>	13403,08
	3			12968,20
	4			
	5			
	6			

Auch unter den Linien hoher Temperaturklasse finden sich viele Triplett-Quintett-Kombinationen; so kombiniert der hochliegende Quintetterterm  $\varphi^1$  mit  $d^1$ ,  $d^3$ ,  $f^1$ ,  $f^{1a}$ ,  $f^3$ ,  $g^1$ , sogar  $\bar{p}^1\varphi^1$  ist vorhanden.

1) Berechnet.

Als Beispiel möge  $f^1 \varphi^1$  dienen.

$j$	$\Delta \nu$	$f^1$		
		2	3	4
		330,39		748,37
$\varphi^1$	1	20581,47		
	2	20183,22	20513,62	
	3	19614,34	19944,71	20693,09
	4		10253,08	20001,44
	5			19381,91

Ebenso kombinieren auch umgekehrt hochliegende Tripletterme mit den tieferen Quintettniveaus  $\delta^1$ ,  $\bar{\varphi}^1$ ,  $\gamma^1$ .

Von den Interkombinationen zwischen Triplet- und Singulettssystem wollen wir nur  $D^1 g^1$  anmerken; das „Multipllett“ besteht nur aus einer einzigen Linie, die anderen Übergänge sind nach der Auswahlregel für  $j$  verboten und tatsächlich nicht beobachtet.<sup>1)</sup>

$j$	$\Delta \nu$	$D^1$
		2
$g^1$	3	28376,20
	4	806,4
	5	57,1

Wir wenden uns nunmehr den merkwürdigen Singulett-Quintett-Multipletts zu; alle Kombinationen dieser Art sind erwartungsgemäß schwach, in manchen Fällen ist überhaupt nur eine Linie gemessen.

1) Es möge erwähnt werden, daß ebenso wie in der obigen Kombination natürlich in allen anderen des Ni-Spektrums die fehlenden Linien berechnet wurden, da ja erst aus dem Ausfallen gewisser Linien die gesamte Anordnung der  $j$ -Werte des Spektrums gefunden wurde.

Am leichtesten kann  $D^1 \delta^1$  angeregt werden:

$j$		$D^1$
$\Delta \nu$		2
$\delta^1$	0	
	269,5	
	1	24533,62
	528,69	
	2	24004,93
	749,04	
	3	23255,89
	912,4	
	4	

Auch eine  $D\gamma$ -Gruppe konnte aufgefunden werden; es gibt also unter den an sich schon sonderbaren Singulett-Quintett-Kombinationen auch noch Übergänge mit  $\Delta k = 2$ .

$j$		$D^1$
$\Delta \nu$		2
$\gamma^1$	2	25603,3 <sup>1)</sup>
	435,2	
	3	25168,12
	509,9	
	4	487,7
	5	319,5
	6	

In gleicher Weise wie  $\delta^1$  und  $\gamma^1$  kombiniert der hochliegende  $\varphi^1$ -Term mit Einfachtermen; vertreten sind  $P\varphi$ ,  $D\varphi$ ,  $F\varphi$  und  $G\varphi$ .

Trotzdem die zuletzt betrachtete Art von Interkombinationen bisher noch in keinem Spektrum gefunden worden ist, möchten wir sie doch als gesichert ansehen. Betrachten wir z. B. die eben erwähnte Kombination  $D^1 \gamma^1$ . Daß  $D^1$  als Singulettterm gedeutet werden muß, haben wir schon in der ersten Arbeit ausführlich dargelegt. Die inneren Quanten sind ihrem Absolutwert nach festgelegt durch das mehrmalige Anfallen von  $0 \rightarrow 0$ -Übergängen; die  $j$ -Ordnung wird wiederum gestützt durch das Auftreten der stärksten Linien in den Multipletts an den Stellen größter innerer Quanten (z. B. sind

1) Berechnet.

in  $\gamma^1 \varphi^1$  und  $\delta^1 \varphi^1$  die Diagonallinien am intensivsten mit der Hauptlinie beim Übergang zwischen den höchsten  $j$ -Werten). Eine weitere, wenn auch nicht sehr beweiskräftige Bestätigung der  $j$ -Werte im allgemeinen sehen wir in der Gültigkeit der Intervallregel für  $\delta^1$ . Außerdem haben wir bereits oben betont, daß die Linien der Quintettkombinationen nach ihrem Temperaturverhalten eine deutliche Zusammengehörigkeit zeigen; schließlich werden wir uns weiter unten überzeugen, daß die  $\delta^1$ ,  $\bar{\varphi}^1$ ,  $\gamma^1$  entsprechenden Terme des Fe- und Co-Spektrums an derselben Stelle wie im Niveauschema des Ni liegen, so daß wir die Quintetterme als vollständig sicher ansehen müssen.<sup>1)</sup>

#### § 4. Niveauschema von Ni, Vergleich mit Fe und Co.

Zur besseren Übersicht über die gegenseitige Lage der Terme zeichnen wir uns alle Energiestufen des Ni-Spektrums in einem Niveauschema auf (Fig. 1). Auf den vertikalen Geraden sind der Größe nach die  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -,  $g$ -Terme aufgetragen; Singulett-, Triplett- und Quintetterme sind durch die Zeichen  $\circ$ ,  $\bullet$ ,  $\oplus$  kenntlich gemacht. Die Komplexstruktur der einzelnen Terme lassen wir außer acht und tragen nur die Niveaus mit den höchsten inneren Quanten ein. Um die erstaunlich regelmäßige Lagerung der höheren Termgruppen hervortreten zu lassen, haben wir die unserer Meinung nach zusammengehörigen Terme durch gestrichelte Geraden verbunden. So liegen  $\delta^1$ ,  $\bar{\varphi}^1$ ,  $\gamma^1$  einerseits und  $\bar{p}^1$ ,  $d^1$ ,  $f^1$  andererseits ungefähr gleich hoch, dann folgen  $P^1$ ,  $D^1$ ,  $F^1$  usw. Bemerkenswert ist, daß sich die einzelnen Multiplizitäten dabei deutlich zusammenschließen; es entsteht so ein Alternieren der Vielfachheiten: die erste Reihe stellt das Quintettsystem, hierauf folgen Tripletterme, dann Singuletterme, dann wieder Tripletterme und in ihrem Gefolge nochmals Singulettssystem, den Abschluß dieser Gruppe bildet ein Triplett- $f$ -Term ( $f^3$ ). Ähnliches gilt für den höchstliegenden Satz von Termen. Um die Übersicht zu erleichtern, haben wir durch Klammern am

1) Für eine Linie von  $\varphi^1 \varphi^1$  ist ein durchaus eindeutiger Zeemaneffekt gemessen (vgl. Tabelle der Zeemaneffekte am Ende der Arbeit), so daß aus den obigen Gründen auch von der Kombination des  $\varphi^1$ -Terms mit  $\gamma^1$  auf die richtige Deutung von  $\gamma^1$  geschlossen werden kann.



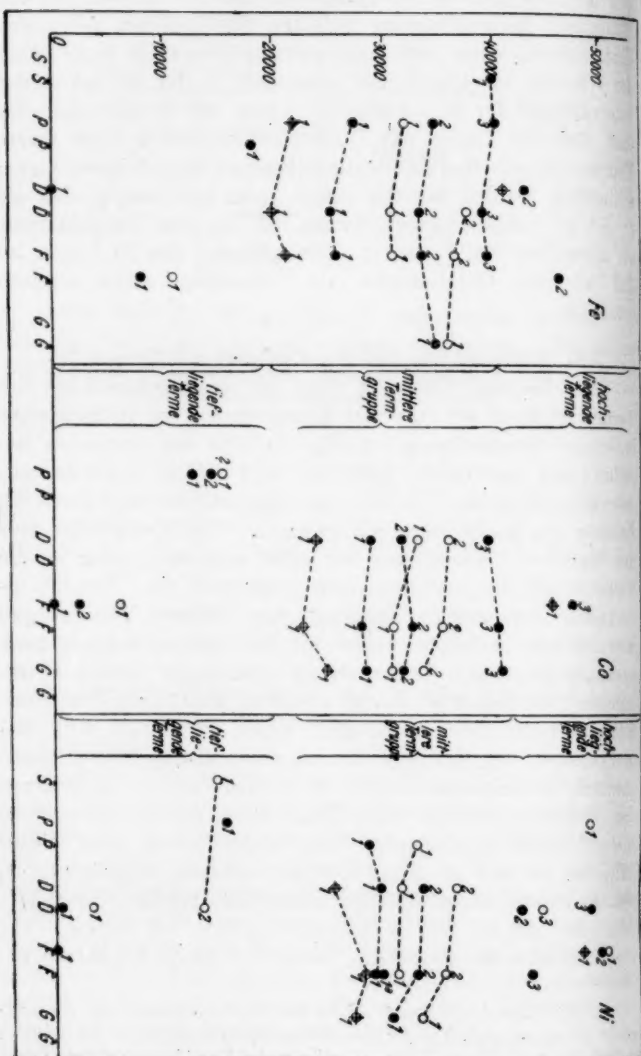


Fig. 1.

Rand der Zeichnung den ungefähren Bereich der tiefliegenden, mittleren und hochliegenden Termgruppen angedeutet; der Term  $f^3$  fällt aber dabei leider (in der Zeichnung) in das Gebiet hochliegender Terme, obwohl er noch zu den mittleren gehört (sonstige Unzuträglichkeiten kommen in der Figur bei dieser Zuordnung nicht vor, auch nicht in den unten besprochenen Schematen von Fe und Co). Nummern an den Termen in der Zeichnung weisen auf die Termnumerierung hin, wie sie in dieser Arbeit angewandt wird. Die höchste Multiplizität ist mit den drei Termen  $\delta^1, \bar{q}^1, \gamma^1$  am weitesten gegen die tiefliegenden Terme vorgeschoben; dies hat zur Folge, daß die mit geringstem Energieaufwand anzuregenden Linien Interkombinationen sind, wie bereits oben erwähnt; doch besitzt das Ni-Spektrum ebensowenig wie die meisten komplizierten Spektren eine Resonanzlinie, da dem Atom vom  $\delta^1$ -Zustand aus nicht einer, sondern mehrere Übergänge in metastabile Zustände offenstehen (z. B. nach  $p^1, d^1$ , auch nach den Singuletttermen  $D^1, \dots$  sind Kombinationen möglich und tatsächlich vorhanden). Die Anregungsspannung, die dem am leichtesten zu erregenden Multiplett  $f^1 \delta^1$  entspricht, beträgt rund 3,2 Volt.

Wir wollen nunmehr das Niveauschema des Ni mit dem von Fe<sup>1)</sup> und Co<sup>2)</sup> vergleichen. Die Ähnlichkeit in der Anordnung der höheren Termgruppen ist verblüffend, alle Bemerkungen, die wir oben zum Ni-Schema gemacht haben, können wir ohne weiteres auf Co und Fe übertragen.<sup>3)</sup> Außerdem finden wir in den höchsten Termgruppen bei Fe einen (Septett-)  $\delta$ -Term gewissermaßen als Gegenstück zum  $d$ -Grundterm des Spektrums, bei Co und Ni je einen  $q$ -Term (Sextett bei Co, Quintett bei Ni), entsprechend den  $f$ -Grundtermen. Wir sehen, daß die als verwickelt verrufenen Spektren der Fe-Triade, niveaumäßig betrachtet, zu den regelmäßigsten aller

1) Nach dem Fe-Schema in A. Sommerfelds „Atombau“, 4. Aufl., S. 700.

2) Nach K. Bechert u. M. A. Catalán, a. a. O.

3) Zu den Figuren selbst ist zu sagen, daß wir entsprechend wie oben die höchste Vielfachheit immer mit  $\oplus$ , die nächste niedere mit  $\bullet$  und die tiefste mit  $\circ$  bezeichnet haben ( $\oplus$  bedeutet also bei Fe Septett-, bei Co Sextett- und bei Ni Quintetterme usw.).

bekannten Spektren gehören. Es ist möglich, daß die spektralen Übereinstimmungen zwischen Fe, Co und Ni auf Rechnung der nahen chemischen Verwandtschaft der 3 Elemente zu setzen sind, doch darf nicht übersehen werden, daß für die tiefsten Terme keine ins Auge fallende Analogie besteht.<sup>1)</sup> Die einander entsprechenden Termgruppen der 3 Spektren haben in der Reihenfolge Fe, Co, Ni (im wesentlichen) schwach anwachsende Termwerte, so daß wir wohl auch auf ein analoges geringes Zunehmen der Ionisationsspannungen von Fe bis Ni schließen dürfen.

Was die feinere Struktur der Terme angeht, so fällt vor allem auf, daß sämtliche Terme in den Bogenspektren (und wahrscheinlich auch in den Funkenspektren) der Fe-Triade verkehrt sind. Um so merkwürdiger ist der plötzliche Übergang zu regelrechten Termen im Cu-Spektrum.<sup>2)</sup> Mit dem Erscheinen verkehrter Terme auch in der Grundbahn der Atome sind notwendig große ganzzahlige Magnetonenwerte verbunden, so haben wir bei Fe 6 Bohrsche Magnetonen als Atommoment, bei Co ebenfalls 6 und bei Ni 5.

Die Aufspaltungen der Terme nehmen von Fe bis Ni ungewöhnlich rasch zu; wir kommen von  $\Delta\nu \sim 300 \text{ cm}^{-1}$  bei Eisen über  $\Delta\nu \sim 600 \text{ cm}^{-1}$  bei Kobalt bis zu  $\Delta\nu \sim 900 \text{ cm}^{-1}$  bei Nickel. Hand in Hand damit geht eine starke Verschlechterung der Intervallproportionen; Ni zeigt nur in den seltensten Fällen die theoretischen Aufspaltungsverhältnisse.

#### § 5. *k*- und *l*-Werte.

F. Hund<sup>3)</sup> hat in einer wichtigen Arbeit versucht, auf Grund der von Heisenberg<sup>4)</sup> gegebenen Systematik, zu den empirisch gefundenen *l*-Werten die zugehörigen Elektronen-anordnungen aufzustellen. Wir wollen seine Angaben, so weit sie Ni angehen, kurz wiederholen und etwas zu erweitern suchen.

1) Allgemein stimmt das Ni-Niveauschema, was die Lage der Terme angeht, auffallend gut mit dem des Vanadiums überein, wie M. A. Catalán bemerkt hat (Bayr. Akad., 7. Februar 1925).

2) In einer neueren Arbeit im Phil. Mag. 49. S. 951. 1925 weist A. Shenstone auch einige verkehrte Terme im Cu-Spektrum nach.

3) F. Hund, Ztschr. f. Phys. (im Erscheinen).

4) W. Heisenberg, a. a. O.

Die tiefsten Terme des Ni-Spektrums erhält man nach Hund aus den Anordnungen  $k = \frac{1}{2}$ , 8mal  $\frac{5}{2}$  und  $k = 2$ mal  $\frac{1}{2}$ , 7mal  $\frac{5}{2}$  des  $\text{Ni}^+$ , wobei jedesmal nur die tiefsten Terme dieser  $\text{Ni}^+$ -Konfigurationen zur Berechnung der tiefsten Ni-Terme herangezogen werden. Wir betrachten also mit Hund zuerst nur die aus den  $\text{Ni}^+$ -Termen  ${}^4F$ ,  ${}^4P$ ,  ${}^2F$ ,  ${}^2P$  (zu  $k = \frac{1}{2}$ , 8mal  $\frac{5}{2}$  gehörig) und  ${}^4P$ ,  ${}^4F$  (zu  $k = 2$ mal  $\frac{1}{2}$ , 7mal  $\frac{5}{2}$  gehörig) verzweigten Ni-Terme und erhalten:

$\text{Ni}^+$		Ni		Bezeichnung (in dieser Arbeit)
$k$	Term	$k$	Term	
$\frac{1}{2}$ , 8mal $\frac{5}{2}$	${}^4F$	2mal $\frac{1}{2}$ , 8mal $\frac{5}{2}$ $\frac{1}{2}$ , 9mal $\frac{5}{2}$	${}^2F$ ${}^2D$	$f^1$ $d^1$
$\frac{1}{2}$ , 8mal $\frac{5}{2}$	${}^4P$	2mal $\frac{1}{2}$ , 8mal $\frac{5}{2}$	${}^2P$	$p^1$
$\frac{1}{2}$ , 8mal $\frac{5}{2}$	${}^4F$	$\frac{1}{2}$ , 9mal $\frac{5}{2}$	${}^1D$	$D^1$

${}^2P$  ( $\frac{1}{2}$ , 8mal  $\frac{5}{2}$ ) und  ${}^4P$ ,  ${}^4F$  (2mal  $\frac{1}{2}$ , 7mal  $\frac{5}{2}$ ) geben keine von den angeschriebenen verschiedenen Terme. Nehmen wir jetzt noch die aus  ${}^2S$ ,  ${}^2D$ ,  ${}^2G$  ( $\frac{1}{2}$ , 8mal  $\frac{5}{2}$ ) entstehenden Terme hinzu, so bekommen wir<sup>1)</sup>:

$\text{Ni}^+$		Ni		Bezeichnung
$k$	Term	$k$	Term	
$\frac{1}{2}$ , 8mal $\frac{5}{2}$	${}^2S$	2mal $\frac{1}{2}$ , 8mal $\frac{5}{2}$	${}^1S$	$S^1$
$\frac{1}{2}$ , 8mal $\frac{5}{2}$	${}^2D$	2mal $\frac{1}{2}$ , 8mal $\frac{5}{2}$	${}^1D$	$D^2$
$\frac{1}{2}$ , 8mal $\frac{5}{2}$	${}^2G$	2mal $\frac{1}{2}$ , 8mal $\frac{5}{2}$	${}^1G$	fehlt

Die höher gelegenen Termgruppen lassen sich vielleicht durch Verzweigung aus  ${}^4P$ ,  ${}^2F$  ( $\frac{1}{2}$ , 8mal  $\frac{5}{2}$ ) und  ${}^2D$  (9mal  $\frac{5}{2}$ ) deuten:

$\text{Ni}^+$		Ni		Bezeichnung
$k$	Term	$k$	Term	
$\frac{1}{2}$ , 8mal $\frac{5}{2}$	${}^2F$	$\frac{1}{2}$ , 8mal $\frac{5}{2}$ , $\frac{3}{2}$	${}^3D$ ${}^3F$ ${}^3G$ ${}^1D$ ${}^1F$ ${}^1G$	$d^2$ $f^2$ $g^1$ $D^2$ $F^2$ $G^1$

1) Die im Text gegebene Deutung von  $S^1$  und  $D^2$  verdankt Verfasser einer freundlichen Mitteilung von Hrn. G. Wentzel.

(Fortsetzung.)

Ni <sup>+</sup>		Ni		
$k$	Term	$k$	Term	Bezeichnung
$\frac{1}{2}$ , 8mal $\frac{5}{2}$	$^4F$	$\frac{1}{2}$ , 8mal $\frac{5}{2}$ , $\frac{3}{2}$	$^5D$ $^5F$ $^5G$	$\delta^1$ $\varphi^1$ $\gamma^1$
9mal $\frac{5}{2}$	$^3D$	9mal $\frac{5}{2}$ , $\frac{3}{2}$	$^3P$ $^3D$ $^3F$ $^1P$ $^1D$ $^1F$	$p^1$ $d^1$ $f^1$ $P^2$ $D^1$ $F^1$

Den Term  $f^{1a}$  können wir nicht erklären.  $f^3$  bildet mit den in der Nähe liegenden Niveaus vermutlich das nächste Serienglied zu  $\bar{p}^1$ ,  $d^1$ ,  $f^1$ ,  $P^1$ ... Zu den höchsten Termen lassen sich die  $k$ -Werte nicht eindeutig angeben; nur für  $\varphi^1$  und  $f^2$  halten wir die Anordnung 2mal  $\frac{1}{2}$ , 8mal  $\frac{5}{2}$  für wahrscheinlich zutreffend.

Für die Kombinationen der Terme untereinander gilt Heisenbergs<sup>1)</sup> Auswahlregel: Bei den Sprüngen zweier Elektronen ändert sich  $k$  beim ersten um 1, beim andern um 0 oder 2. Dabei kommen auch Übergänge in  $r$  um mehr als 1 ins Spiel, da für  $r$ , wie auch Heisenberg vermutet, keine Auswahlregel zu bestehen scheint.

#### § 6. Wellenlängentabelle.

Zum Schluß versammeln wir alle Linien in einer Tabelle, welche die Tabelle 2 der ersten Arbeit ergänzt und ebenso geordnet ist wie jene. Die Gesamtzahl aller klassifizierten Linien, einschließlich der früher angegebenen, beträgt 568, das sind rund 60 Proz. aller gemessenen Wellenlängen.

Tabelle 2.

$\lambda$ JA <sub>Luft</sub>	$\nu$ vac	Int.	Klasse	Kombination
9085,15	11003,96	1	—	$g_2^1 - d_2^1$
8012,94	12476,39	2	—	$g_2^1 - D_2^1$
7953,13	570,22	1	—	$D_2^1 - P_1^1$
7890,18	670,50	3	—	$D_2^1 - d_2^1$
55,05	727,16	3u	—	$D_2^1 - d_2^1$

1) W. Heisenberg, a. a. O.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$ JA <sub>Luft</sub>	$\nu_{vac}$	Int.	Klasse	Kombination
7709,05	12968,20	1	—	$p_2^1 - \gamma_3^1$
7458,92	13403,08	1	—	$p_2^1 - \gamma_3^1$
7333,57	632,17	2	—	$F_3^2 - d_3^2$
7256,72	776,53	1	—	$\gamma_2^1 - d_2^2$
7126,73	14027,82	2	—	$\gamma_3^1 - d_3^2$
7068,27	143,83	1	—	$D_3^2 - \varphi_1^1$
34,42	211,89	1	V	$\gamma_3^1 - d_3^2$
6876,77	537,71	2	IV	$\gamma_4^1 - d_3^2$
6798,44	705,21	1	—	$D_3^2 - f_3^2$
42,64	826,90	1	—	$F_3^2 - f_3^2$
6700,90	919,25	1	—	$d_1^2 - d_2^2$
6661,45	15007,60	3	—	$d_2^2 - P_1^1$
21,24	098,76	1	—	$\gamma_2^1 - d_1^2$
6592,52	164,63	6	—	$d_2^2 - d_3^2$
6452,77	492,95	1	—	$f_4^2 - \varphi_3^1$
51,59	495,78	2	—	$G_4^1 - \varphi_4^1$
24,93	560,16	4	—	$f_3^2 - P_1^1$
14,63	585,06	5	—	$d_3^2 - \varphi_4^1$
6375,32	681,16	1	—	$G_4^1 - d_2^2$
60,75	716,94	6	—	$f_3^2 - d_3^2$
39,17	770,58	7	IV	$d_3^2 - d_3^2$
16,61	826,92	1u	—	$d_3^2 - d_2^2$
6272,69	937,83	1	—	$d_1^2 - \varphi_2^1$
71,84	939,89	1	—	$\delta_3^1 - d_3^2$
58,60	973,55	2	V	$f_3^2 - \varphi_4^1$
04,65	16112,53	2	III	$f_4^2 - \varphi_4^1$
6186,80	159,16	2	V	$f_3^2 - d_3^2$
83,92	166,58	1	—	$f_3^2 - \varphi_3^1$
83,14	168,54	1	—	$\delta_1^1 - d_1^2$
80,06	176,60	2	—	$p_2^1 - g_3^1$
77,49	183,07	1	—	$d_3^2 - \varphi_2^1$
75,46	188,75	8	V	$P_1^1 - P_1^1$
41,96	276,73	1	—	$d_3^2 - \varphi_3^1$
34,03	298,01	1	—	$f_4^2 - d_3^2$
19,80	335,92	3	—	$d_1^2 - \varphi_1^1$
16,13	345,61	6u	V	$P_1^1 - d_3^2$
6095,38	401,35	1	—	$F_3^2 - f_3^2$
5998,86	665,22	1	—	$f_3^2 - \varphi_3^1$
73,66	735,53	1	—	$f_3^2 - \varphi_3^1$
23,98	875,96	2	—	$G_4^1 - f_4^2$
5798,20	17241,97	1	—	$G_4^1 - F_3^1$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$ JA <sub>Luft</sub>	$r_{vac}$	Int.	Klasse	Kombination
5760,87	17353,76	4	IV	$\tilde{f}_4^2 - f_4^2$
49,28	388,67	1	—	$g_3^1 - x$
15,11	492,70	6	V	$\tilde{f}_4^2 - \tilde{f}_4^2$
03,65	527,73	1	—	$g_3^1 - y_3$
5669,99	631,99	3	—	$d_1^2 - f_3^2$
49,55	695,23	2	V	$\tilde{f}_2^2 - f_3^2$
43,13	715,86	2	—	$G_4^1 - f_3^2$
38,82	729,30	1	—	$D_2^1 - P_1^1$
28,37	762,24	3	—	$P_1^1 - q_1^1$
14,81	805,19	5	V	$d_3^2 - f_3^2$
07,05	829,76	1	—	$D_2^1 - \tilde{d}_3^2$
5592,146	877,29	1	—	$d_3^2 - f_3^2$
89,36	886,27	2	IV?	$D_2^1 - \tilde{D}_2^1$
37,11	18054,97	1	—	$\tilde{F}_3^1 - q_4^1$
21,44	106,20	1	—	$g_4^1 - q_4^1$
04,14	163,16	1	—	$g_5^1 - q_4^1$
5494,901	193,66	2	V	$\tilde{f}_3^2 - f_3^2$
80,875	240,22	2	—	$\tilde{F}_3^1 - \tilde{d}_3^2$
75,56	257,92	1u	—	$d_1^1 - F_1^1$
53,29	332,47	2u	—	$\tilde{f}_4^2 - f_3^2$
52,79	334,13	1u	—	$g_4^1 - y_3$
28,84	415,05	1u	—	$d_1^1 - \tilde{d}_3^2$
5392,365	18539,60	2	—	$d_3^2 - f_3^2$
5281,68	928,12	2	—	$\tilde{f}_3^2 - f_3^2$
65,717	985,49	2	—	$\tilde{f}_4^{1u} - q_3^1$
59,55	19007,75	1u	—	$\tilde{f}_4^1 - P_1^1$
48,98	046,04	1u	—	$g_3^1 - F_3^1$
48,38	048,20	1u	—	$g_3^1 - u_3$
45,60	058,31	1u	—	$P_1^1 - f_3^2$
16,512	164,58	2	V	$\tilde{f}_3^1 - \tilde{d}_3^2$
5192,53	253,08	2	V	$\tilde{f}_3^1 - q_4^1$
84,590	282,57	4	IV	$d_3^1 - P_1^1$
79,13	302,91	2	—	$D_2^1 - q_1^1$
58,014	381,91	2	—	$\tilde{f}_4^1 - q_3^1$
48,65	417,18	1	—	$d_3^1 - q_4^1$
42,769	439,37	10	V	$d_2^1 - \tilde{d}_3^2$
30,389	486,30	2	—	$g_4^1 - f_4^2$
28,03	495,25	1u	—	$\tilde{f}_3^1 - \tilde{d}_3^2$
21,603	519,70	3	—	$g_3^1 - f_3^2$
15,428	543,27	8	V	$g_5^1 - f_3^2$
5099,976	602,50	10	V	$d_3^1 - \tilde{d}_3^2$



Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$ JA Luft	$\nu_{\text{vac}}$	Int.	Klasse	Kombination
5099,358	19604,88	5	V	$\tilde{f}_4^{1a} - \varphi_4^1$
96,894	614,34	2	V	$\tilde{f}_2^1 - \varphi_5^1$
85,44	658,51	2	—	$d_4^1 - \tilde{d}_4^3$
82,883	670,32	4	—	$\tilde{p}_1^1 - P_1^1$
67,82	726,87	1	—	$\tilde{f}_2^{1a} - \varphi_2^1$
58,00	765,17	3	—	$\tilde{f}_2^{1a} - \varphi_1^1$
51,53	790,48	3	—	$\tilde{f}_4^{1a} - \tilde{d}_5^3$
42,176	827,19	4	V	$\tilde{p}_1^1 - \tilde{d}_4^3$
41,02	831,74	2	—	$d_1^1 - \varphi_1^1$
32,770	864,25	1u	—	$D_3^1 - f_2^1$
17,608	924,29	10	III?	$\varphi_5^1 - \varphi_5^1$
12,471	944,71	2	III	$\tilde{f}_3^1 - \varphi_3^1$
10,973	950,64	3u	—	$\tilde{f}_2^{1a} - \tilde{d}_4^3$
4998,250	20001,44	2	III	$\tilde{f}_4^1 - \varphi_4^1$
96,845	007,08	2u	—	$\tilde{f}_2^{1a} - \tilde{d}_4^3$
67,551	125,06	1	—	$\tilde{f}_2^{1a} - \varphi_1^1$
53,234	183,22	3	V?	$\tilde{f}_2^1 - \varphi_1^1$
52,384	186,89	1u	—	$\tilde{f}_4^1 - \tilde{d}_5^3$
35,851	254,31	4	IV	$g_3^1 - f_2^3$
30,821	274,97	1	—	$F_3^1 - f_2^3$
25,584	296,53	2	III	$\tilde{f}_4^{1a} - \varphi_3^1$
18,366	326,32	4	III	$g_4^1 - f_2^3$
13,961	344,51	3	III	$\varphi_4^1 - \varphi_4^1$
00,97	398,44	1	—	$\gamma_4^1 - \varphi_5^1$
4886,997	456,76	3	—	$\tilde{f}_2^{1a} - \varphi_3^1$
74,803	507,94	2	—	$\gamma_3^1 - \varphi_4^1$
73,450	513,62	4	III	$\tilde{f}_2^1 - \varphi_3^1$
66,281	543,84	10	III	$\varphi_5^1 - \varphi_4^1$
64,285	552,28	2u	—	$\tilde{p}_0^1 - \varphi_1^1$
57,390	581,47	2	IV	$\tilde{f}_2^1 - \varphi_1^1$
53,74	596,93	1u	—	$\gamma_3^1 - x$
52,572	601,91	2u	—	$\tilde{p}_2^1 - P_1^1$
45,17	633,37	1u	—	$\tilde{f}_2^1 - f_2^3$
32,703	686,59	2	V	$\tilde{f}_2^{1a} - f_2^3$
31,187	693,09	10	III	$\tilde{f}_4^1 - \varphi_3^1$
29,038	702,30	15	III	$\tilde{p}_2^1 - \tilde{d}_5^3$
15,92	758,69	1u	—	$\tilde{p}_2^1 - \tilde{d}_4^3$
14,59	764,42	2	—	$\gamma_2^1 - \varphi_3^1$
06,991	707,24	4	III	$d_5^1 - f_4^3$
4795,84	845,60	1	—	$\tilde{p}_1^1 - \varphi_3^1$
93,47	855,93	1	—	$d_2^1 - \varphi_1^1$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$ JA <sub>Luft</sub>	$\nu_{vac}$	Int.	Klasse	Kombination
4786,541	20886,11	15	II	$\gamma_6^1 - \varphi_6^1$
68,954	985,13	4	III	$\tilde{f}_4^{1a} - f_4^3$
58,42	21009,52	1	—	$\tilde{f}_5^1 - f_4^3$
56,529	017,88	10	III	$\gamma_4^1 - \varphi_4^1$
54,776	025,63	3	V	$\tilde{f}_3^{1a} - \varphi_3^1$
52,413	036,07	4	III	$\varphi_4^1 - \varphi_3^1$
36,50	106,75	1u	—	$\gamma_4^1 - x$
31,795	127,76	3	IV?	$d_1^1 - f_3^3$
28,42	142,81	1u	—	$\tilde{f}_2^1 - f_3^3$
27,84	145,40	2	—	$\tilde{f}_3^{1a} - f_4^3$
15,757	199,60	8	II	$\gamma_5^1 - \varphi_5^1$
14,416	305,63	25	II	$\gamma_6^1 - \varphi_5^1$
05,92	243,85	1	—	$\tilde{p}_1^1 - \varphi_1^1$
05,50	245,80	1	—	$\gamma_4^1 - y_0$
4686,209	338,24	5	III	$\gamma_2^1 - \varphi_1^3$
75,56	381,84	2	—	$\tilde{f}_4^1 - f_4^3$
67,760	417,59	3	V	$d_2^1 - f_3^3$
66,980	421,12	2	III?	$\tilde{f}_3^{1a} - f_3^3$
55,65	473,29	2	—	$\tilde{f}_3^1 - f_3^3$
48,656	505,61	15	III	$\gamma_5^1 - \varphi_4^1$
20,37	637,25	1	—	$d_3^1 - f_3^3$
15,57	664,44	1u	—	$\gamma_2^1 - x$
04,990	709,49	12	III	$\gamma_4^1 - \varphi_3^1$
00,364	731,34	6	V	$\gamma_2^1 - \varphi_1^1$
4592,582	768,42	10	III	$\gamma_3^1 - \varphi_3^1$
80,608	825,06	3	—	$\tilde{f}_4^{1a} - f_3^3$
74,02	856,50	1u	—	$\delta_2^1 - d_3^3$
67,415	888,11	1	—	$\gamma_5^1 - f_4^3$
59,935	924,01	3	—	$\varphi_5^1 - f_4^3$
47,231	985,27	3	V	$\tilde{f}_3^{1a} - f_3^3$
13,005	22151,98	3	—	$d_2^1 - f_3^3$
01,692	207,66	1	—	$\tilde{f}_5^1 - f_3^3$
4492,33	253,94	1	—	$\gamma_3^1 - \tilde{F}_1^1$
84,53	292,64	1	—	$\gamma_3^1 - f_3^3$
70,485	362,71	15	III	$\delta_2^1 - \varphi_3^1$
63,423	398,07	3	—	$\gamma_4^1 - f_4^3$
62,459	402,89	10	III	$\delta_1^1 - \varphi_3^1$
59,049	420,02	20	III	$\delta_3^1 - \varphi_4^1$
41,43	508,96	1	—	$\delta_6^1 - x$
36,983	531,56	5	V	$\delta_1^1 - \varphi_1^1$
35,33	539,93	1	—	$\tilde{p}_1^1 - f_3^3$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$ JA <sub>Luft</sub>	$\nu_{\text{vac}}$	Int.	Klasse	Kombination
4401,553	22712,92	30	III	$\delta_4^1 - \varphi_5^1$
00,25	719,61	1	—	$\tilde{f}_3^{1a} - f_2^2$
4398,628	728,00	3	V	$\gamma_3^1 - f_5^2$
96,88	737,03	1 u	—	$p_3^1 - f_5^2$
84,543	801,01	5	V	$\delta_1^1 - \varphi_1^1$
68,313	885,70	2	IV	$\gamma_5^1 - f_4^2$
67,3	890,9	1 u	—	$\delta_1^1 - u_2$
59,586	931,52	10	V	$\delta_3^1 - \varphi_2^1$
25,606	23111,66	6	V	$\delta_5^1 - \varphi_3^1$
4298,78	255,89	2	—	$D_2^1 - \delta_5^1$
84,676	332,43	6	V	$\delta_1^1 - \varphi_1^1$
21,71	680,44	9	—	$\delta_3^1 - \varphi_2^1$
00,466	800,23	5	I	$\delta_5^1 - f_4^2$
4184,473	891,15	4	—	$\delta_1^1 - f_5^2$
64,636	24004,93	1	IIA	$D_2^1 - \delta_3^1$
4074,897	533,62	2	IIA	$D_2^1 - \delta_1^1$
57,30	640,00	2	—	$\delta_5^1 - f_3^2$
3972,157	25168,12	10	I	$\tilde{d}_1^1 - \gamma_3^1$
12,975	548,79	5	I	$\tilde{d}_3^1 - \delta_4^1$
3889,673	701,85	15	II	$\tilde{d}_1^1 - \delta_2^1$
32,865	26082,76	5	I	$f_3^1 - \delta_2^1$
11,31	230,28	2	—	$\tilde{d}_1^1 - \delta_1^1$
3792,325	361,58	5	I	$f_2^1 - \gamma_3^1$
78,048	461,19	5	I	$\tilde{d}_5^1 - \delta_3^1$
72,518	499,96	6	I	$\tilde{d}_1^1 - \delta_5^1$
49,042	665,96	8	I	$f_4^1 - \delta_5^1$
39,229	735,89	10	I	$f_3^1 - \gamma_4^1$
30,745	796,72	4	I	$f_2^1 - \gamma_3^1$
3693,933	27063,75	8	I	$\tilde{d}_2^1 - \delta_1^1$
74,105	209,77	10	I	$\tilde{d}_5^1 - \delta_2^1$
69,233	245,95	12	II	$f_3^1 - \gamma_3^1$
61,988	300,18	8	I	$\tilde{d}_1^1 - \gamma_3^1$
24 733	580,42	15	II	$\tilde{f}_4^1 - \gamma_5^1$
09,312	698,22	15	II	$\tilde{d}_3^1 - \gamma_3^1$
3587,928	863,30	12	II	$\tilde{d}_5^1 - \gamma_4^1$
61,752	28063,13	10	II	$f_1^1 - \gamma_4^1$
53,483	133,43	7	I	$\tilde{d}_4^1 - \gamma_2^1$
23,445	373,22	10	II	$\tilde{d}_5^1 - \gamma_3^1$
23,075	376,20	4	I	$D_2^1 - g_3^1$
3380,885	569,61	15 r	II	$f_2^1 - g_3^1$
71,995	647,55	15 r	II	$f_5^1 - g_4^1$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$ JA <sub>Luft</sub>	$\nu_{vac}$	Int.	Klasse	Kombination
3282,701	30454,01	8	II	$f_3^1 - g_3^1$
48,43	775,39	8	II	$d_3^1 - g_4^1$
34,658	906,26	10r	II	$d_2^1 - g_3^1$
32,945	922,61	25R	II	$f_4^1 - g_3^1$
26,992	979,70	5	II	$f_4^1 - g_4^1$
3165,513	31581,31	3	I	$d_3^1 - g_3^1$
45,117	786,09	3	I	$f_4^1 - g_3^1$
3099,117	32257,96	12r	II	$f_3^1 - G_4^1$
2994,458	33385,30	25R	II	$d_2^1 - G_4^1$

## § 7. Anhang über Zeemaneffekte.

In einem kleinen Anhang vergleichen wir die wenigen Zeemaneffektmessungen von Lüttig<sup>1)</sup> mit den nach Landé<sup>2)</sup> berechneten theoretischen Aufspaltungen; bei allen Linien sind nur 3 Komponenten gemessen: Eine parallel polarisierte an der Stelle der unzerlegten Linie und zwei senkrecht polarisierte zu beiden Seiten.

$$\lambda \ 5476,911 \ S_3^1 - P_1^1$$

berechnet<sup>2)</sup>: (0) 1,00

beobachtet: (0) 1,00

$$\lambda \ 5115,428 \ g_3^1 - f_4^1$$

berechnet: (0) (0,05) ... (0,20)  $\overline{1,00}$  1,05 ... 1,40

beobachtet: (0) 1,03

$$\lambda \ 5017,608 \ \varphi_3^1 - \varphi_3^1$$

berechnet: (0) 1,40

beobachtet: (0) 1,39

$$\lambda \ 4852,572 \ p_3^1 - P_1^1$$

berechnet: (0) (0,50)  $\overline{2,00}$  1,50 1,00

beobachtet: (0) 1,27

$$\lambda \ 4714,416 \ \gamma_3^1 - \varphi_3^1$$

berechnet: (0) (0,07) ... (0,33)  $\overline{1,00}$  1,07 1,13 1,20 ... 1,67

beobachtet: (0) 1,14

1) Lüttig, Ann. d. Phys. 38. S. 43. 1912.

2) Landé, a. a. O.

3) Parallel polarisierte Komponenten sind, wie üblich, eingeklammert, senkrecht polarisierte ohne Klammern; die theoretisch stärksten Komponenten sind durch Überstreichen kenntlich gemacht.

$$\lambda 4645,656 \gamma_5^1 - \varphi_4^1$$

berechnet:  $(\bar{0})$  (0,08) ... (0,33)  $\overline{0,93}$  1,02 1,10 1,18 ... 1,60  
beobachtet: (0) 1,11

$$\lambda 4604,990 \gamma_4^1 - \varphi_3^1$$

berechnet:  $(\bar{0})$  (0,10) ... (0,30)  $\overline{0,85}$  0,95 1,05 ... 1,45  
beobachtet: (0) 1,00

$$\lambda 4401,553 \delta_4^1 - \varphi_3^1$$

berechnet:  $(\bar{0})$  (0,10) ... (0,40)  $\overline{1,00}$  1,10 1,20 1,30 ... 1,80  
beobachtet: (0) 1,24

Die Übereinstimmung ist bei den einfachen Typen  $\lambda\lambda 5476,911$  und  $5017,608$  sehr gut; bei den komplizierteren Effekten sind nur befriedigende Mittelwerte aus allen theoretischen Komponenten gemessen.

#### Zusammenfassung.

1. Es wird ein Quintettsystem im Ni-Spektrum nachgewiesen.
2. Ni hat Singulett-Quintett-Interkombinationen.
3. Die Auswahlregel für  $j$  ist im Ni-Spektrum streng erfüllt.
4. Diskussion des Niveauschemas von Ni und Vergleich mit den Schematen von Fe und Co: Regelmäßige Lage der Terme, Alternieren der Multiplizitäten.
5. Anwendung der neuen Heisenbergschen Systematik auf das Ni-Niveauschema.

Herrn Prof. A. Sommerfeld, meinem hochverehrten Lehrer, bin ich für gütigen Rat und vielfache Hilfe zu tiefem Dank verpflichtet.

München, Institut für theoret. Physik.

(Eingegangen 16. Juli 1925.)

6. *Über die Abhängigkeit der inneren Reibung  
und der elektolytischen Leitfähigkeit  
wäßriger Lösungen von der Temperatur;  
von Max Wien.*

Vor einiger Zeit haben J. Malsch und ich<sup>1)</sup> kurz über Versuche berichtet, nach denen bei Erwärmung durch ganz kurze Stromstöße die „Anfangstemperaturkoeffizienten“ der Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte im gleichen Lösungsmittel einander merklich gleich sind und annähernd mit dem TK. der inneren Reibung des Lösungsmittels übereinstimmen. Erst bei längerer Dauer des Stromstoßes nähert sich der Wert des TK. dem „Dauer“-TK., wie er bei dauernder Erwärmung gemessen wird. Danach liegt es nahe anzunehmen, daß die Wirkung der Temperaturveränderung in zwei Teile zerfällt, in eine Wirkung auf die innere Reibung des Lösungsmittels, die in unmerklich kurzer Zeit eintritt, und eine zweite Wirkung, die von dem Ion abhängig ist, deren Auftreten Zeit erfordert.

Über die inzwischen verbesserte Versuchsmethode und weitere Ergebnisse werden wir in kurzem in diesen Annalen ausführlicher berichten. Hier soll zunächst der Versuch gemacht werden, aus den vorliegenden älteren Versuchsergebnissen über die Temperaturabhängigkeit der innern Reibung einerseits und der elektrischen Leitfähigkeit andererseits rein rechnerisch die beiden oben genannten Wirkungen zu trennen. Dabei soll von den TK. selbst ausgegangen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur der Betrachtung zugrunde gelegt werden. Dies wird, wie wir sehen werden, viel dazu beitragen, die Beziehungen zwischen Reibung und Leitfähigkeit zu klären. Ferner wollen wir, was

1) J. Malsch u. M. Wien, Phys. Ztschr. 25. S. 559—562. 1924.

ebenfalls für die Einfachheit der Beziehungen von Bedeutung ist, die TK. stets für die betreffende Temperatur berechnen, also den TK. der innern Reibung oder wegen des Vorzeichens besser der Fluidität ( $Fl$ ) definieren als

$$\alpha = \frac{1}{Fl_t} \cdot \frac{d Fl_t}{dt}$$

und den der Leitfähigkeit als

$$\beta = \frac{1}{\lambda_t} \cdot \frac{d \lambda_t}{dt}.$$

### I. Abhängigkeit der innern Reibung des Wassers und wässriger Lösungen von der Temperatur.

#### Der Temperaturkoeffizient der Fluidität des Wassers.

Für die innere Reibung des Wassers zwischen Null und 100° liegen sehr sorgfältige neuere Messungen von Thorpe und Rodger<sup>1)</sup> und vor allem von R. Hosking<sup>2)</sup> vor. Letzterer hat auch eine Reihe von Salzlösungen (NaCl<sup>3)</sup> und LiCl<sup>4)</sup> und Zuckerlösungen<sup>5)</sup> untersucht. Seine Ergebnisse sind dem Folgenden zugrunde gelegt.

Tabelle 1.

Temperaturkoeffizient der inneren Reibung des Wassers (Hosking).

$T$	$\eta$	$Fl$	$\bar{\alpha}$	$\alpha$	$1/\bar{\alpha}$	$1/\alpha$
0	0,01793	1000	3,56%	—	28,1	—
10	0,01311	1369	2,90	2,86	34,5	35,0
20	0,01006	1782	2,44	2,45	40,9	40,8
30	0,00800	2241	2,11	2,11	47,4	47,3
40	0,00657	2730	1,86	1,86	53,8	53,6
50	0,00550	3260	1,66	1,67	60,3	59,6
60	0,00469	3823	1,50	1,51	66,8	66,3
70	0,00406	4414	1,37	1,37	73,2	72,8
80	0,00356	5037	1,26	1,25	79,6	79,9
90	0,00316	5674	1,16	1,13	86,0	88,7
100	0,00284	6314	1,08	—	92,6	—

1) T. Thorpe u. J. Rodger, Phil. Trans. S. 397. 1894.

2) R. Hosking, Phil. Mag. (6) 17. S. 502. 1909.

3) R. Hosking, Phil. Mag. (6) 3. S. 487. 1902.

4) R. Hosking, Phil. Mag. (6) 7. S. 469. 1904.

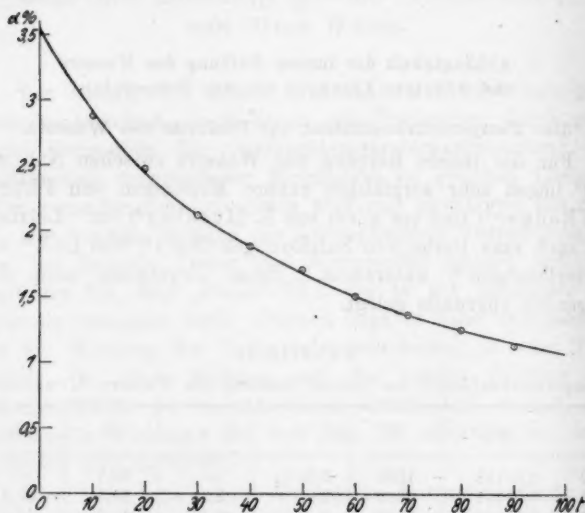
5) R. Hosking, Phil. Mag. (5) 49. S. 274. 1900.



In Tab. 1 sind unter  $\eta$  die von Hosking für die Temperatur von 0—100° gefundenen Werte der innern Reibung des Wassers angegeben. Unter  $Fl$  ist die relative Fluidität berechnet, bezogen auf die Fluidität bei 0° C = 1000. Unter  $\alpha$  (5. Reihe) ist der beobachtete TK. gegeben und zwar ist aus den Versuchen der Wert bei der Temperatur  $t$  Grad zu

$$\alpha_t = \frac{Fl(t + 10^\circ) - Fl(t - 10^\circ)}{20}$$

berechnet.



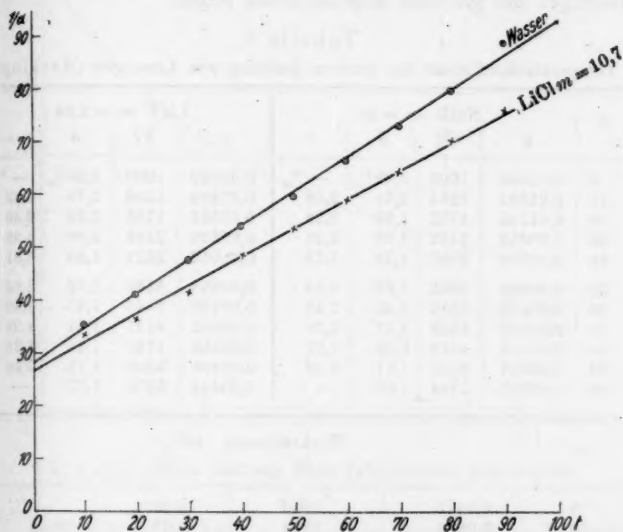
TK.  $\alpha$  der inneren Reibung des Wassers zwischen 0 und 100° C.

Fig. 1.

Gegenüber der Definition des relativen TK. gleich dem Differentialquotienten  $\alpha = \frac{1}{Fl_t} \cdot \frac{d Fl_t}{dt}$  enthält die Berechnung mit Hilfe der verhältnismäßig großen Temperaturdifferenzen von 20° einen Fehler infolge der Krümmung der Kurve; je kleiner wir jedoch die Temperaturdifferenz wählen, um so größer werden die durch die Ungenauigkeit der Messung von  $\eta$  bewirkten Fehler, die bald den Krümmungsfehler weit übertreffen.

Wir werden später sehen, wie auf andere Weise der Verlauf des TK. sicherer bestimmt werden kann.

In der Fig. 1 ist der TK.  $\alpha$  als Funktion der Temperatur eingezeichnet. Wie man sieht, hat die Kurve hyperbolischen Charakter. In Reihe 4 der Tab. 1 sind unter  $\bar{\alpha}$  die zu einer genauen Hyperbel ausgeglichenen Werte von  $\alpha$  gegeben. In der Fig. 1 gibt die Kurve die so gewonnene Hyperbel wieder,



$1/\alpha = a + bt$  für Wasser und LiCl Lösung 10,7-normal.

Fig. 2.

die eingezeichneten Punkte entsprechen den beobachteten  $\alpha$ , wie sie in der 5. Reihe der Tabelle 1 gegeben sind. Tabelle und Kurve zeigen, daß die Beobachtungen innerhalb der Fehlergrenze, die ich auf etwa 2 Proz. schätze, mit der Hyperbel übereinstimmen.

Die Hyperbel und damit  $\alpha$  als Funktion von  $t$  lassen sich demnach darstellen durch  $\alpha = \frac{1}{a + bt}$  oder

$$\frac{1}{\alpha} = a + bt.$$

Die beiden letzten Reihen der Tab. 1 und die Fig. 2 (obere Kurve) geben die der letzten Gleichung entsprechend ausgeglichene Grade und die Beobachtungen wieder. Die Genauigkeit, mit der sich die Beobachtungen sowohl der Hyperbel als auch der Geraden anpassen, läßt vermuten, daß es sich hier vielleicht nicht um eine mehr oder weniger zufällige Annäherung, sondern um eine Gesetzmäßigkeit handelt, besonders da auch die Salzlösungen die gleichen Eigenschaften zeigen.

Tabelle 2.

Temperaturkoeffizient der inneren Reibung von Lösungen (Hosking).

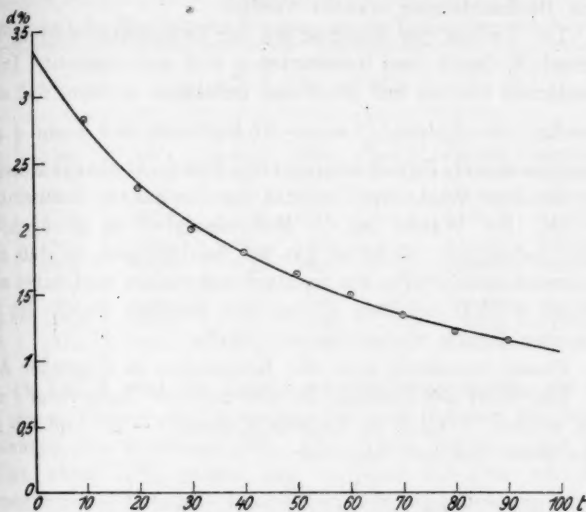
T	NaCl $m = 2$				LiCl $m = 2,94$			
	$\eta$	Fl	$\bar{\alpha}$	$\alpha$	$\eta$	Fl	$\bar{\alpha}$	$\alpha$
0	0,02039	1000	3,32%	— %	0,02652	1000	3,34%	— %
10	0,01392	1354	2,71	2,68	0,01965	1356	2,76	2,82
20	0,01182	1725	2,30	2,26	0,01527	1763	2,34	2,30
30	0,00956	2132	1,99	2,01	0,01228	2159	2,04	1,99
40	0,00788	2582	1,76	1,78	0,01012	2622	1,80	1,81
50	0,00668	3062	1,57	1,56	0,00853	3108	1,62	1,64
60	0,00578	3532	1,43	1,43	0,00728	3643	1,47	1,49
70	0,00502	4062	1,31	1,33	0,00632	4197	1,34	1,33
80	0,00442	4613	1,20	1,17	0,00558	4753	1,24	1,21
90	0,00397	5135	1,11	1,10	0,00496	5345	1,15	1,14
100	0,00355	5744	1,03	—	0,00444	5973	1,07	—

T	Zuckerlösung 40%			
	$\eta$	Fl	$\bar{\alpha}$	$\alpha$
0	0,1476	1000	5,99%	— %
10	0,0895	1649	4,63	4,34
20	0,0607	2431	3,79	3,78
30	0,0423	3488	3,19	3,29
40	0,0313	4723	2,76	2,79
50	0,0241	6124	2,43	2,46
60	0,01908	7736	2,17	2,18
70	0,01553	9504	1,97	1,96
80	0,01288	11460	1,79	1,75
90	0,01093	13510	1,64	—
100	—	—	1,52	—

## Lösungen.

In Tab. 2 sind für einige Lösungen die TK. aus den Beobachtungen von Hosking berechnet; auch hier sind die Differenzen zwischen den hyperbolisch ausgeglichenen Werten  $\bar{\alpha}$  und den beobachteten  $\alpha$  sehr gering. Über die Beobachtungs-

fehler hinaus geht nur der Wert für  $t = 10^\circ$  bei der 40prozentigen Zuckerlösung; 4,34 gegen 4,64 Proz. Es ist wohl möglich, daß bei der niedrigen Temperatur, wo die Zuckerlösung ganz dickflüssig wird, die Gesetzmäßigkeit aufhört.



TK.  $\alpha$  der inneren Reibung einer LiCl-Lösung 2,94-normal.

Fig. 3.

In Fig. 3 ist für LiCl  $m = 2,94$  die ausgeglichene Hyperbel nebst den Beobachtungen eingetragen. In Fig. 2 gibt die untere Gerade  $\frac{1}{\alpha} = a + bt$  für LiCl  $m = 10,7$ .

#### Die Temperaturabhängigkeit der Fluidität.

Wenn wir die empirische Beziehung  $\frac{1}{\alpha} = a + bt$  als richtig annehmen, so können wir die Gleichung:

$$(1) \quad \alpha = \frac{1}{Fl} \cdot \frac{d Fl}{dt} = \frac{1}{a + bt}$$

integrieren und erhalten:

$$(2) \quad Fl_t = Fl_r \{1 + q_r(t-r)\}^p,$$

worin

$$p = \frac{1}{b}, \quad q_r = \frac{b}{a_r} \quad \text{und} \quad a_r = a + br \quad \text{ist.}$$

Diese Formel stimmt mit einer der von Slotte<sup>1)</sup> für die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung des Wassers gegebenen empirischen Formeln überein und ist schon von Thorpe und Rodger<sup>2)</sup> als besonders geeignet zur Darstellung ihrer Beobachtungen erkannt worden.

Der Verlauf der Fluidität mit der Temperatur wird in der Formel (2) durch zwei Konstanten  $p$  und  $q$  dargestellt. Diese Konstanten können auf die Weise berechnet werden, daß man zunächst die Gerade  $\frac{1}{\alpha} = a + b t$  bestimmt und  $p$  und  $q$  aus dieser berechnet. Jedoch erfordert dies eine recht genaue Messung der einzelnen Werte der Fluidität für den ganzen Temperaturbereich. Bei Wasser ist die Meßgenauigkeit in genügendem Maße vorhanden. Nicht so gut bei Salzlösungen, so daß hier die berechneten Werte von  $\alpha_t$  stark schwanken und dabei eine gewisse Willkür bei dem Ziehen der Geraden durch die berechneten Punkte vorhanden sein würde.

Besser berechnet man die Konstanten in folgender Art:

Ein Wert der Fluidität für eine mittlere Temperatur  $t$  und zwei weitere in nicht zu kleinem Abstand  $t - \Delta t$  und  $t + \Delta t$ , seien genau bekannt, dann ist:

$$\Phi_{+ \Delta} = \frac{Fl(t + \Delta t)}{Fl(t)} = (1 + q_t \Delta t)^p,$$

$$\Phi_{- \Delta} = \frac{Fl(t - \Delta t)}{Fl(t)} = (1 - q_t \Delta t)^p.$$

Daraus:

$$2 = (\Phi_{+ \Delta})^{1/p} + (\Phi_{- \Delta})^{1/p}, \quad q_t = \frac{(\Phi_{+ \Delta})^{1/p} - (\Phi_{- \Delta})^{1/p}}{2 \Delta t}.$$

Aus der ersten dieser Gleichungen bestimmt man durch Probieren  $p$ , dann aus der zweiten Gleichung  $q$ . Für Wasser

1) R. F. Slotte, Öfvers. Finska. Vet. Förh. 32. S. 116. 1890; Beibl. 16. S. 182. 1892.

2) T. Thorpe u. J. Rodger, a. a. O.

3) Daß diese Formel über die Grenzen 0—100°, für die sie experimentell nachgewiesen ist, hinaus benutzt wird, also zur Berechnung der niedrigen Temperatur, für welche die Leitfähigkeit aufhört, oder bis zu hohen Temperaturen von 200° und darüber ausgedehnt wird, erscheint eine sehr unsichere Extrapolation. Andererseits darf man nicht aus dem Versagen der Formel bei dieser Extrapolation auf die Unrichtigkeit der Formel für den Bereich 0—100° schließen.

ergibt sich aus den Zahlen von Hosking bei Berechnung für die Temperaturen 25°, 50°, 75° ( $\Delta t = 25^\circ$ ) die Gleichung:

$$Fl_t = Fl_{50} \{1 + 0,0106(t - 50)\}^{1,565}.$$

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Fluidität des Wassers von der Temperatur (Hosking).

$T$	$Fl$	$\overline{Fl}$ (25–75°)	$\Delta\%$	$\overline{Fl}$ (0–100°)	$\Delta\%$	$\eta$	$\overline{\eta}$ (0–100°)
0	1000	1000	$\pm 0,0$	996	$- 0,4$	0,01793	0,01799
10	1369	1374	$\pm 0,4$	1372	$+ 0,2$	0,01311	0,01308
20	1782	1790	$+ 0,5$	1789	$+ 0,4$	0,01006	0,01008
30	2241	2245	$+ 0,2$	2244	$+ 0,1$	0,00800	0,00799
40	2730	2734	$+ 0,2$	2735	$+ 0,2$	0,00657	0,00656
50	3260	3260	$\pm 0,0$	3260	$\pm 0,0$	0,00550	0,00550
60	3823	3816	$- 0,2$	3817	$- 0,2$	0,00469	0,00470
70	4414	4404	$- 0,1$	4403	$- 0,3$	0,00406	0,00407
80	5037	5023	$- 0,3$	5019	$- 0,4$	0,00356	0,00358
90	5674	5668	$- 0,1$	5662	$- 0,2$	0,00316	0,00317
100	6314	6341	$+ 0,4$	6333	$+ 0,3$	0,00284	0,00288

In Tab. 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt, wie sie aus dieser Formel sich berechnen ( $\overline{Fl}$ ) und daneben die Beobachtungen von Hosking ( $Fl$ ). Die Werte weichen, wie die Zahlen unter  $\Delta\%$  zeigen, um höchstens 0,5 Proz. von den beobachteten ab, bleiben also innerhalb der Beobachtungsfehler.

Für die Temperaturen 0, 50, 100° ( $\Delta T = 50^\circ$ ) ergibt sich aus obigen Gleichungen in derselben Weise

$$Fl(t) = Fl_{50} \{1 + 0,0107(t - 50)\}^{1,55},$$

eine Formel, die sehr wenig von der vorigen abweicht und sich den Beobachtungen vielleicht noch etwas besser anschmiegt (vgl. Tab. 3,  $\Delta\%$  hier höchstens 0,4 Proz.). Thorne und Rodger), die, wie gesagt, ebenfalls sehr genaue Messungen der innern Reibung des Wassers gemacht haben, haben ihre Beobachtungen mit der Slotteschen Formel verglichen. Ihr Ausdruck ist in unsere Form umgerechnet

$$Fl_t = Fl_{50} \{1 + 0,01073(t - 50)\}^{1,543},$$

also ebenfalls in guter Übereinstimmung.

In der gleichen Weise wurden für *Salzlösungen* die Fluiditäten berechnet. Einige Beispiele sind in Tab. 4 gegeben. Auch hier liegen die Differenzen zwischen Formel und Beob-

achtung innerhalb der Fehlergrenzen. Wenn man berücksichtigt, daß die innere Reibung, z. B. bei der LiCl-Lösung,  $m = 10,7$ , den 7fachen Wert derjenigen des Wassers erreicht und auch die TK. hier schon recht von denen des Wassers verschieden sind, so erscheint der Gültigkeitsbereich der Formel recht erheblich.

Tabelle 4.

Abhängigkeit der Fluidität von Lösungen von der Temperatur (Hosking)

T	NaCl $m = 2$		NaCl $m = 4$		LiCl $m = 2,94$		LiCl $m = 10,7$	
	$Fl$	$\overline{Fl}$	$Fl$	$\overline{Fl}$	$Fl$	$\overline{Fl}$	$Fl$	$\overline{Fl}$
0	1000	999	1000	996	1000	998	1000	983
10	1354	1384	1323	1337	1350	1351	1377	1396
20	1725	1731	1720	1723	1763	1763	1825	1855
30	2132	2142	2138	2136	2159	2161	2390	2386
40	2582	2584	2589	2586	2622	2621	2993	2980
50	3052	3052	3066	3066	3108	3108	3632	3632
60	3532	3545	3588	3577	3643	3622	4363	4344
70	4062	4063	4136	4112	4197	4172	5145	5114
80	4613	4601	4703	4670	4753	4746	5972	5940
90	5135	5161	5288	5767	5345	5343	6845	6825
100	5744	5748	5869	5882	5973	5967	7773	7770

Aus der guten Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Fluidität kann man auch rückwärts auf die Gültigkeit der oben besprochenen linearen Beziehung  $\frac{1}{\alpha} = a + bt$  einen Schluß ziehen.

Tabelle 5.

Lösung	$a$	$b$	$q_{50}$	$p$	$\alpha_{50}$
Wasser (25–75°)	28,3	0,639	1,06%	1,565	1,659%
„ (0–100°)	28,1	0,645	1,07	1,55	1,6585
NaCl $m = 1$	29,9	0,647	1,04	1,545	1,607
NaCl $m = 2$	30,2	0,657	1,05	1,52	1,575
NaCl $m = 4$	31,1	0,633	1,02	1,58	1,612
LiCl $m = 0,52$	29,0	0,641	1,05	1,56	1,638
LiCl $m = 2,94$	30,1	0,637	1,03	1,57	1,617
LiCl $m = 10,7$	26,3	0,538	1,01	1,86	1,879

Für eine größere Anzahl von Salzlösungen sind in Tab. 5 die Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $p$  und  $q$  der Gleichungen

$$\frac{1}{\alpha} = a + bt \quad \text{und} \quad Fl_t = Fl_{50} \{1 + q_{50}(t - 50)\}^p$$

nach den Messungen von Hosking angegeben.



## Berechnung der Temperaturkoeffizienten.

Die obigen Formeln können, wie wir gesehen haben, dazu dienen, die Temperaturabhängigkeit einer Lösung für einen größeren Temperaturbereich festzustellen. Es genügt dazu eine genaue Bestimmung der Fluidität für drei möglichst weit voneinander liegende Temperaturen, um den Verlauf innerhalb dieser Meßtemperaturen und im Bereich von 0—100° auch außerhalb der Meßtemperaturen zu berechnen. Ferner ist diese *Beziehung sehr bequem zur Berechnung des Verlaufes der TK. in einem größeren Temperaturbereich*, was sonst nur durch sehr genaue Messungen innerhalb des ganzen Bereichs möglich wäre. Wenn  $p$  und  $q$  bekannt sind, so ergibt sich

$$\alpha_t = \frac{1}{\alpha_{50} + b(t - 50)} = \frac{1/\alpha_{50}}{1 + b/\alpha_{50}(t - 50)} = \frac{\alpha_{50}}{1 + q_{50}(t - 50)}.$$

Durch eine einfache Umrechnung kann natürlich jede andere Temperatur als 50° als Grundtemperatur eingeführt werden. Die Werte von  $\alpha_{50}$  sind für die verschiedenen Lösungen in der letzten Reihe der Tab. 5 gegeben.

Tabelle 6.

Temperaturkoeffizient der inneren Reibung von Salzlösungen.

T	Wasser	NaCl			LiCl		
		$m = 1$	$m = 2$	$m = 4$	$m = 0,52$	$m = 2,94$	$m = 10,7$
0	3,56	3,35	3,32	3,29	3,45	3,34	3,80
10	2,90	2,75	2,71	2,72	2,82	2,76	3,15
20	2,44	2,33	2,30	2,32	2,39	2,34	2,70
30	2,11	2,03	1,99	2,02	2,07	2,04	2,35
40	1,86	1,79	1,76	1,79	1,83	1,80	2,09
50	1,66	1,61	1,57	1,61	1,64	1,62	1,88
60	1,50	1,45	1,43	1,46	1,48	1,47	1,71
70	1,37	1,33	1,31	1,34	1,35	1,34	1,56
80	1,26	1,23	1,20	1,24	1,25	1,24	1,44
90	1,16	1,14	1,11	1,14	1,15	1,15	1,34
100	1,08	1,06	1,03	1,07	1,07	1,07	1,25

In der Tab. 6 sind die so berechneten TK. für verschiedene Lösungen im Vergleich mit Wasser zusammengestellt. Während bei den Zuckerlösungen<sup>1)</sup> der TK. überall größer ist, als der des Wassers und stets mit der Konzentration wächst, liegt bei

1) Diese sind hier nicht angeführt, weil sie im folgenden nicht gebraucht werden.

den Salzlösungen die Sache weniger einfach. Es tritt zunächst bis zu ziemlich hohen Konzentrationen eine Abnahme des TK. ein, erst bei ganz konzentrierten Lösungen steigt der TK. wieder an. Die Differenzen gegen Wasser sind nach den Ergebnissen von Hosking bei verdünnten Lösungen sehr gering, so daß man bei den von ihm untersuchten Lösungen bis zu 0,1-normal, und bei Temperaturen über 20° auch noch bei größerer Konzentration den TK. der inneren Reibung der Lösungen gleich dem des Wassers setzen darf. Es ist danach zu vermuten, daß dies auch für andere Salzlösungen gilt, und im folgenden soll dies angenommen werden. Völlige Sicherheit kann hier natürlich nur durch weitere Messung der Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur gewonnen werden.

## II. Über die Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit wäßriger Lösungen.

Wie schon am Eingang gesagt, setzen wir voraus, daß der TK. der Leitfähigkeit ( $\beta$ ) aus zwei Teilen besteht: dem TK. der inneren Reibung  $\alpha$  und einem meist negativen Glied  $\gamma$ , das hinzutritt, weil das Ion oder seine Umgebung durch die Temperatur eine Veränderung erfährt, die für das Ion charakteristisch ist; wir wollen das Glied  $\gamma$  das „Ionenglied“ des TK. nennen. Daß diese Änderung, wie gesagt, zum Entstehen Zeit gebraucht, interessiert uns zunächst bei der folgenden Betrachtung nicht. Wir betrachten also nur den Dauertemperaturkoeffizienten.

Es ist  $\beta = \alpha + \gamma$ , oder das Ionenglied  $\gamma = \beta - \alpha$ .  $\alpha$  ist, wie wir gesehen haben, nur für wenige Salzlösungen bei größerer Konzentration bekannt, jedoch können wir für alle verdünnten wäßrigen Lösungen, mindestens bis zu  $\frac{1}{10}$ -normal herauf,  $\alpha$  gleich dem TK. der Fluidität des Wassers setzen.  $\beta$  ist für sehr viele Lösungen bekannt. Für die meisten allerdings nur in einem beschränkten Temperaturintervall (0—40°) und nur für eine kleinere Zahl auch für höhere Temperaturen, insbesondere liegen hier Messungen von R. Schaller<sup>1)</sup> und R. Hosking<sup>2)</sup> vor. Den TK. kann man wie bei der inneren Reibung entweder durch Differenzenbildung in der Umgebung der betreffenden Temperatur bestimmen oder, wenn die Temperaturabhängigkeit der Leit-

1) R. Schaller, Ztschr. physik. Ch. 25. S. 517. 1898.

2) R. Hosking, a. a. O.

fähigkeit  $\beta$  in einer zweigliedrigen Reihe aus den Beobachtungen dargestellt vorliegt, in einfacher Weise berechnen.

Tabelle 7.  
(Schaller)

t	Wasser $\alpha$	NaCl			
		v = 256		v = 1024	
		$\beta$	$-\gamma$	$\beta$	$-\gamma$
32,5	2,04%	1,82%	0,22%	1,86%	0,18%
45	1,76	1,52	0,24	1,54	0,22
55	1,59	1,44	0,15	1,39	0,20
65	1,43	1,24	0,19	1,24	0,19
75	1,31	1,11	0,20	1,11	0,20
85	1,21	1,00	0,21	1,03	0,18
94,5	1,12	0,92	0,20	0,95	0,17
Mittel:	—	—	0,20	—	0,19

In der Tab. 7 sind die so berechneten TK. zunächst für NaCl bei den Verdünnungen,  $v = 256$  und  $v = 1024$  nach Schaller<sup>1)</sup> bei Temperaturen zwischen  $30^\circ$  und  $100^\circ$  zusammengestellt. In Fig. 4 sind die Versuchsergebnisse für  $v = 1024$  eingetragen und für Temperaturen unter  $30^\circ$  nach Deguisne<sup>2)</sup> ergänzt. Wie man sieht, *läuft die Kurve für  $\beta$  merklich der  $\alpha$ -Kurve des Wassers parallel.* Die Differenz  $\gamma$  ist innerhalb der Fehlergrenze konstant und etwa  $= -0,2$  Proz.

Die allermeisten neutralen Salze bei verschiedenen Konzentrationen, viele Basen und auch einige Säuren zeigen das gleiche Verhalten.  $\gamma$  ist negativ, merklich konstant und liegt bei den neutralen Salzen meist um  $0,2-0,3$ , bei den Basen etwa bei  $0,5$ , bei den Säuren bei  $0,7$  und darüber.

Der Wert von  $\gamma$  ist, wie gesagt, überall negativ mit einer einzigen Ausnahme. Aus den Werten von Deguisne berechnet sich für  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  folgende Tabelle.

Tabelle 8 (vgl. Fig. 4).

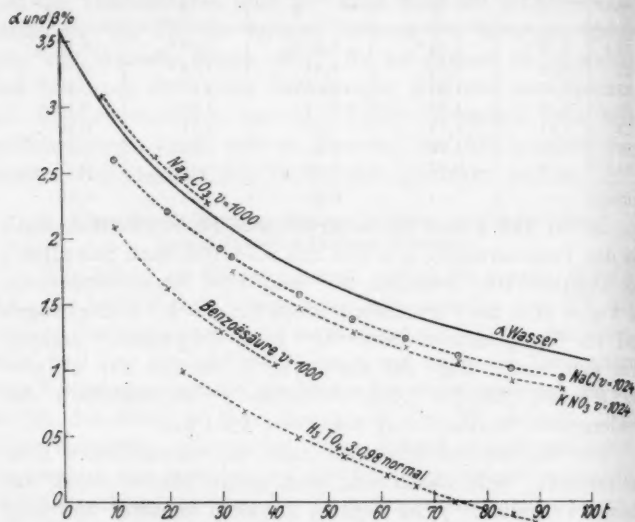
t	$\text{Na}_2\text{CO}_3$			
	m = 0,0001	m = 0,001	m = 0,01	m = 0,05
	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$
$8^\circ$	- 0,08	+ 0,07	- 0,05	- 0,09
$18^\circ$	- 0,15	+ 0,10	+ 0,02	- 0,06
$28^\circ$	- 0,09	+ 0,10	+ 0,06	- 0,02

1) R. Schaller, a. a. O.

2) C. Deguisne, Diss. Straßburg 1895.

Wir erhalten also für  $m = 0,001$  und teilweise auch bei 0,01 positive Werte von  $\gamma$ . Bei den sehr geringen absoluten Beträgen von  $\gamma$  ist es jedoch fraglich, ob der positive Wert reell ist; die Möglichkeit ist natürlich nicht ausgeschlossen.

Beim Anblick der Kurven der Fig. 4 erscheint es sehr unwahrscheinlich, daß die zahlenmäßigen Übereinstimmungen



TK. der inneren Reibung des Wassers ( $\alpha$ ) und TK. der elektolytischen Leitfähigkeit ( $\beta$ ) von Lösungen zwischen 0 und 100° C.

Fig. 4.

zwischen der TK. der innern Reibung und der Leitfähigkeit „rein zufällig“ sind.<sup>1)</sup> Im Gegenteil dürfte der enge Zusammenhang beider auf das deutlichste aus den Kurven hervortreten.

In der Tab. 9 ist für KCl und KNO<sub>3</sub> ebenfalls nach den Beobachtungen von Schaller die Berechnung durchgeführt, auch hier ist  $\gamma$  innerhalb der Fehlergrenzen von der Temperatur unabhängig und für die beiden Verdünnungen gleich. Der Wert von  $\gamma$  ist für beide Elektrolyte eben merklich höher als für Natriumchlorid.

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 729. 1920.

Tabelle 9.

Temperaturkoeffizient ( $\beta$ ) der Leitfähigkeit (nach Schaller).

t	Wasser	KCl		KNO <sub>3</sub>	
		$v = 256$	$v = 1024$	$v = 256$	$v = 1024$
		$-\gamma$	$-\gamma$	$-\gamma$	$-\gamma$
32,5°	2,04%	0,32%	0,29%	0,36%	0,29%
45	1,76	0,26	0,26	0,26	0,30
55	1,59	0,27	0,21	0,32	0,29
65	1,43	0,26	0,21	0,31	0,25
75	1,31	0,24	0,29	0,28	0,24
85	1,21	0,29	0,25	0,30	0,29
94,5	1,12	0,26	0,23	0,28	0,26
Mittel:	—	0,27	0,25	0,30	0,27

In der folgenden Tab. 10 sind die Werte für einige von Euler<sup>1)</sup> zwischen den Temperaturgrenzen 0 und 50° untersuchten organischen Säuren gegeben.  $\gamma$  ist wesentlich größer, besonders bei der o-Toluylsäure.

Tabelle 10.

(Euler.)

t	Benzoesäure		Salicylsäure		o-Toluylsäure	
	$v = 1000$	$v = 100$	$v = 600$	$v = 100$	$v = 1000$	$v = 150$
	$-\gamma$	$-\gamma$	$-\gamma$	$-\gamma$	$-\gamma$	$-\gamma$
10	0,81%	0,81%	0,75%	0,62%	1,26%	1,29%
20	0,78	0,78	0,76	0,68	1,20	1,23
30	0,81	0,81	0,74	0,69	1,15	1,20
40	0,79	0,78	0,72	0,69	1,12	1,18

In Tab. 11 ist eine Zusammenstellung der Werte von  $\gamma$  für verschiedene stark verdünnte Salze und Säuren gegeben, die einfach dadurch gewonnen sind, daß der bekannte TK. der Leitfähigkeit bei 18°, wie er in den üblichen Tabellen angegeben wird, von dem TK. der Reibung des Wassers bei 18°  $\alpha = 2,51$  Proz. abgezogen wurde. Die Zahlen entstammen meist den Versuchen von Deguisne und gelten zunächst nur für die Umgebung von 18°.

1) H. Euler, Ztschr. f. Ph. Ch. 21. S. 257. 1896.

Tabelle 11.

Lösung	$m = 0,0001$ — $\gamma$	$m = 0,001$ — $\gamma$	$m = 0,01$ — $\gamma$	$m = 0,05$ — $\gamma$
NaCl . . . .	0,23°/o	0,24°/o	0,25°/o	0,27°/o
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . .	0,27	0,28	0,31	0,32
BaNa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . .	0,29	0,31	0,31	0,29
KCl . . . . .	0,37	0,34	0,36	—
KOH . . . . .	—	0,57	0,61	—
HCl . . . . .	0,85	0,87	0,87	—
HNO <sub>3</sub> . . . .	0,86	0,88	0,89	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . .	0,84	0,93	1,20	—
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . .	0,77	0,92	1,05	1,15

Bei den Säuren liegen die Werte wesentlich höher als bei den Salzen. Auch zeigt sich bei Schwefel- und Phosphorsäure eine starke Zunahme mit der Konzentration; auf beides komme ich weiter unten zurück.

#### Konzentrierte Lösungen.

Während bei verdünnten Lösungen, solange der TK. der inneren Reibung der Lösung gleich dem des Wassers gesetzt werden kann, sich  $\gamma$  ohne weiteres berechnen läßt, ist dies bei konzentrierten Salzlösungen, bei denen  $\alpha$  merklich von den Werten für Wasser abweicht, nicht mehr möglich, und es muß eben  $\alpha$  für die betreffende Lösung besonders bestimmt werden. Leider ist dies bisher nur für wenige Lösungen mit der nötigen Genauigkeit geschehen. Vor allem kommen wieder die Versuche von Hosking für NaCl und LiCl-Lösungen in Frage, wobei es sehr günstig ist, daß Hosking gleichzeitig bei denselben Lösungen für den gleichen Temperaturbereich auch die elektrolytische Leitfähigkeit gemessen hat.

In der Tab. 12 ist zunächst als Beispiel Natriumchlorid  $m = 4$  gegeben. Wir sehen, daß die Werte von  $\gamma$  um etwa  $-0,25$  herum schwanken, also kaum merklich größer sind als bei den verdünnten Lösungen, obgleich wir uns hier schon nahe an der Sättigung befinden. Die Werte für die niedrigen Temperaturen erscheinen etwas unsicher und schwankend. Nach den Kohlrauschschen Formeln berechnet sich für dieselben Konzentrationen für 10°:  $\gamma = -0,30$ , 20°:  $= -0,26$ , 30°:  $= -0,22$ , 40°:  $= -0,19$ .

Tabelle 12.

NaCl  $m = 4$  (Hosking).

$t$	$\alpha$	$\beta$	$-\gamma$
10	2,72%	2,36%	0,36%
20	2,32	2,06	0,26
30	2,02	1,87	0,15
40	1,79	1,61	0,18
50	1,61	1,41	0,20
60	1,46	1,23	0,23
70	1,34	1,07	0,27
80	1,24	0,99	0,25
90	1,14	0,87	0,27

Mittel: 0,25

Die folgende ausführliche Tab. 13, für eine Reihe von Konzentrationen von Lithiumchlorid, nach Messungen von Hosking, zeigt, daß der TK. der elektrolytischen Leitfähigkeit sich hier durchaus dem der inneren Reibung anpaßt. Die Differenz  $\gamma$  ist innerhalb der Fehlergrenzen für den ganzen Konzentrationsbereich von  $m = 0,0064$  bis  $m = 10,7$  merklich konstant  $= -0,18$ . Für diese Salze scheint demnach  $\gamma$  eine nur vom Ion abhängige Konstante zu sein, die in weiten Temperaturgrenzen und für alle Konzentrationen annähernd gleich bleibt. Inwieweit dies allgemein gilt, müßte noch für weitere Lösungen durch genaue Messungen der Temperaturabhängigkeit von  $\gamma$  festgestellt werden.

Tabelle 13.

(Hosking.)

$t$	LiCl $m = 0,0064$			LiCl $m = 0,103$		LiCl $m = 0,52$		
	$\alpha$ (Wasser)	$\beta$	$-\gamma$	$\beta$	$-\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$-\gamma$
10	2,90%	2,77%	0,13%	2,70%	0,20%	2,82%	2,65%	0,17%
20	2,44	2,25	0,19	2,26	0,18	2,39	2,21	0,18
30	2,11	1,97	0,14	1,96	0,20	2,07	1,92	0,15
40	1,86	1,73	0,13	1,67	0,19	1,83	1,66	0,17
50	1,66	1,52	0,14	1,54	0,17	1,64	1,47	0,17
60	1,50	1,36	0,14	1,33	0,17	1,48	1,31	0,17
70	1,37	1,20	0,17	1,18	0,19	1,35	1,17	0,18
80	1,26	1,08	0,18	1,07	0,19	1,25	1,05	0,20
90	1,16	0,96	0,20	0,99	0,17	1,15	0,95	0,20

Mittel: 0,16

0,18

0,18

Tabelle 13 (Fortsetzung).

<i>t</i>	LiCl <i>m</i> = 2,97			LiCl <i>m</i> = 10,7		
	$\alpha$	$\beta$	$-\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$-\gamma$
10	2,76%	2,54%	0,22%	3,15%	2,92%	0,23%
20	2,34	2,13	0,21	2,70	2,53	0,17
30	2,04	1,85	0,19	2,35	2,26	0,09
40	1,80	1,62	0,18	2,09	1,99	0,10
50	1,62	1,43	0,19	1,88	1,77	0,11
60	1,47	1,27	0,20	1,71	1,56	0,15
70	1,24	1,13	0,21	1,56	1,42	0,14
80	1,34	1,03	0,21	1,44	1,30	0,14
90	1,15	0,93	0,22	1,34	1,14	0,20
Mittel: 0,20			—	—	—	0,16

## Phosphorsäure, unterphosphorige Säure.

Wir haben schon oben gesehen, daß bei  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_2\text{PO}_2$   $\gamma$  stark mit der Konzentration wächst. Bei den konzentrierteren Lösungen wird der — negative — Wert von  $\gamma$  schließlich so hoch, daß schon bei verhältnismäßig niederen Temperaturen  $\beta = \alpha + \gamma$  kleiner als Null wird und deshalb die Leitfähigkeit, nachdem sie ein Maximum erreicht hat, mit weiter steigender Temperatur wieder sinkt. Wenn wir

$$\alpha = \frac{1}{a + b t}$$

voraussetzen, so ist die Temperatur des Maximums  $t_m$  leicht zu berechnen, es muß sein:

$$\frac{1}{a + b t_m} + \gamma = 0, \quad t_m = -\frac{1}{\gamma b} - \frac{a}{b}.$$

Leider ist meines Wissens die Reibung der Phosphorsäure und der unterphosphorigen Säure bei verschiedenen Temperaturen bisher noch nicht untersucht; nehmen wir vorerst für unsere Berechnung den TK. der Reibung gleich dem des Wassers an, so wird:

$$t_m = -\frac{1,55}{\gamma} - 43,6.$$

Arrhenius<sup>1)</sup> hat, ausgehend von der Dissoziationstheorie, ebenfalls ein Maximum der Leitfähigkeit vorausgesagt und hat auch für die Temperatur  $t_m$  eine ähnliche Gleichung auf-

1) S. Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. 4. S. 112. 1889.



gestellt, worin nur die Konstanten etwas abweichende Bedeutungen haben. Seine Theorie hat er dann für unterphosphorige Säure 1,104 normal und Phosphorsäure 3,09 normal durch eingehende Messungen bei verschiedenen Temperaturen geprüft. In der Tab. 14 (vgl. auch Fig. 4) sind die Beobachtungen von Arrhenius angegeben und daraus  $\gamma$  zu 0,016 und 0,013 berechnet.

Tabelle 14.

Phosphorsäure und unterphosphorige Säure (Arrhenius).

$\text{H}_2\text{PO}_4$ 3-0,98 normal				$\text{H}_3\text{PO}_4$ 1,014 normal			
$t$	$\alpha$ (Wasser)	$\beta$	$-\gamma$	$t$	$\alpha$ (Wasser)	$\beta$	$-\gamma$
22,5	2,33	+ 1,00	1,33	32	2,06	+ 0,45	1,61
34	2,03	+ 0,70	1,33	39	1,89	+ 0,25	1,64
44	1,78	+ 0,48	1,30	44	1,78	+ 0,17	1,61
53	1,61	+ 0,34	1,27	49	1,68	+ 0,11	1,57
61	1,49	+ 0,20	1,29	54	1,59	$\pm$ 0,00	1,59
66,5	1,41	+ 0,12	1,29	59,5	1,52	- 0,08	1,60
74	1,32	$\pm$ 0,00	1,32	65	1,43	- 0,15	1,58
80,5	1,25	- 0,08	1,33	70	1,37	- 0,25	1,62
85	1,21	- 0,08	1,29	75	1,31	- 0,32	1,63
89	1,17	- 0,19	1,34	79	1,27	- 0,37	1,64
				83	1,23	- 0,40	1,63
				87	1,18	- 0,38	1,56

Aus der obigen Formel folgt für:

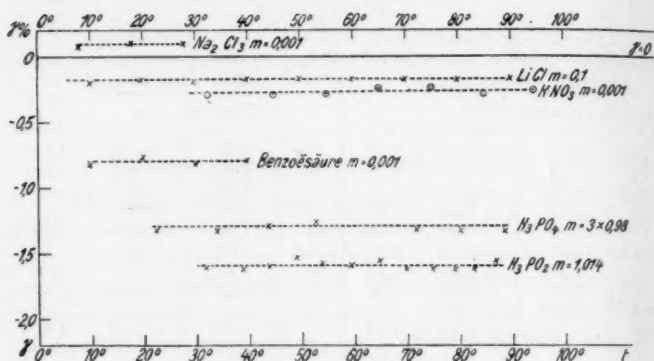
$$\text{H}_3\text{O}_2\text{P} \quad t_m = \frac{1,55}{0,016} - 43,6 = 53,5^\circ,$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \quad t_m = \frac{1,55}{0,0130} - 43,6 = 75,4^\circ.$$

Die Durchgänge durch Null ergeben sich aus den Beobachtungen von Arrhenius zu 54,5 und 75°. In den obigen Zahlen ist insofern eine Unsicherheit enthalten, als, wie oben erwähnt, der TK. der inneren Reibung des Wassers und nicht der der Lösung der Berechnung von  $\gamma$  zugrunde gelegt wird. Jedoch sind die TK. bei nicht allzu konzentrierten Lösungen, wie gesagt, nicht sehr von dem des Wassers verschieden; nehmen wir z. B. an, daß der Verlauf des TK. bei diesen Lösungen wie bei NaCl  $m = 2$  verlief, so ergibt die Rechnung die Maximumtemperaturen  $t_m = 53,6$  und  $78^\circ$ , also ist die Wirkung nicht sehr groß.

Lösungen, bei denen  $\gamma$  von der Temperatur abhängig ist.

Wie schon mehrfach erwähnt, ist in der Regel  $\gamma$  in weiten Grenzen von der Temperatur nicht merklich abhängig. In der Fig. 5 sind für eine Anzahl von Lösungen die gefundenen Werte für  $\gamma$  eingetragen und man sieht, daß sie nur wenig von den eingezeichneten Graden abweichen. Bei niedrigen



Temperaturabhängigkeit von  $\gamma$ .

Fig. 5.

Temperaturen zwischen 0 und 20° scheint jedoch eine gewisse Neigung zu bestehen, daß  $\gamma$  hier etwas mit abnehmender Temperatur ansteigt, so z. B. bei NaCl  $m = 4$  (vgl. Tab. 12).

Deutlicher tritt bei einigen Säuren und sauren Salzen die Temperaturabhängigkeit hervor, z. B. bei HCl,  $H_2SO_4$ ,  $KHSO_4$ , wie aus den folgenden Tab. 15—17 zu entnehmen ist.

Tabelle 15.

(Deguisne).

$t$	HCl		$H_2SO_4$		
	$m = 0,0001$	$m = 0,01$	$m = 0,0001$	$m = 0,001$	$m = 0,01$
10	0,92	0,98	0,94	1,02	1,40
20	0,83	0,86	0,83	0,92	1,21
30	0,70	0,77	0,74	0,85	0,90

Tabelle 16.

(Grotrian).

$t$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	
	5% $m = 1,05$	10% $m = 2,08$
	$-\gamma$	$-\gamma$
10	1,50	1,40
20	1,30	1,22
30	1,17	1,09
40	1,07	1,01
50	0,99	0,94
60	0,93	0,89

Tabelle 17.

(Kohlrausch).

$t$	5% $\text{KHSO}_4$		
	$\alpha$	$\beta$	$-\gamma$
9,3	2,94	1,34	1,60
22,8	2,37	0,86	1,51
30,2	2,11	0,64	1,47
41,2	1,83	0,44	1,39
55,0	1,58	0,28	1,30
78,1	1,28	0,28	1,05

Diese Eigenschaft ebenso wie der hohe Wert von  $\gamma$  scheint vor allem mit dem H-Ion verknüpft zu sein. (Außer dieser

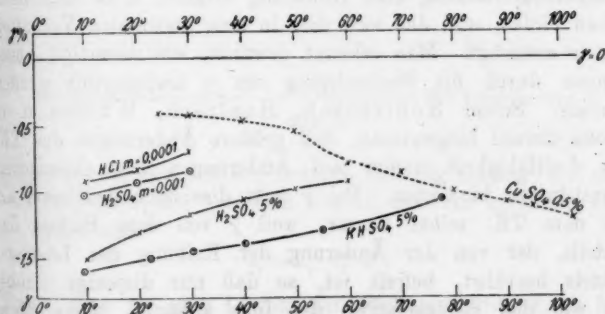
Temperaturabhängigkeit von  $\gamma$ .

Fig. 6.

etwas häufiger auftretenden Abweichung tritt eine starke Veränderung von  $\gamma$  im entgegengesetzten Sinne, also ein An-

wachsen mit steigender Temperatur nach den Messungen von Kohlrausch und Sack noch bei  $\text{CuSO}_4$ <sup>1)</sup> ein, vgl. Tab. 18.)

Tabelle 18.

(Sack).

$t$	0,5% $\text{CuSO}_4$		
	$\alpha$	$\beta$	$-\gamma$
24	2,31	1,90	0,41
30	2,11	1,67	0,44
40	1,86	1,38	0,48
50	1,66	1,09	0,57
60	1,50	0,70	0,80
70	1,37	0,51	0,86
80	1,16	0,26	1,00
85	1,21	0,14	1,07
90	1,19	0,07	1,09
95	1,12	$\pm 0,00$	1,12
103	1,05	-0,16	1,21

Diese verschiedenen Abweichungen sind in Fig. 6 dargestellt. Der Vergleich mit der Fig. 5 macht es wahrscheinlich, daß es sich hier um besondere, von dem normalen Verlauf abweichende Wirkungen handelt, insbesondere bei  $\text{CuSO}_4$ . Es ist wohl unzweifelhaft, daß das Ion selbst durch die Temperaturerhöhung eine Änderung erfährt, z. B. sich neue Ionen bilden, und daß sich dies in dem anormalen Verhalten von  $\gamma$  ausprägt. Man erkennt deutlich, wie derartige Änderungen durch die Beobachtung von  $\gamma$  nachgeprüft werden können. Schon Kohlrausch, Hantzsch, Walden u. a. haben darauf hingewiesen, daß größere Änderungen des TK. der Leitfähigkeit immer auf Änderungen der chemischen Konstitution hindeuten. Bei  $\gamma$  tritt dies noch deutlicher als bei dem TK. selbst hervor, weil  $\gamma$  von dem Ballast des Anteils, der von der Änderung der Reibung des Lösungsmittels herrührt, befreit ist, so daß nur diejenige Größe, die von den Eigenschaften des Ions abhängt, allein übrig bleibt und man Änderungen dieser Eigenschaften deutlicher verfolgen kann.

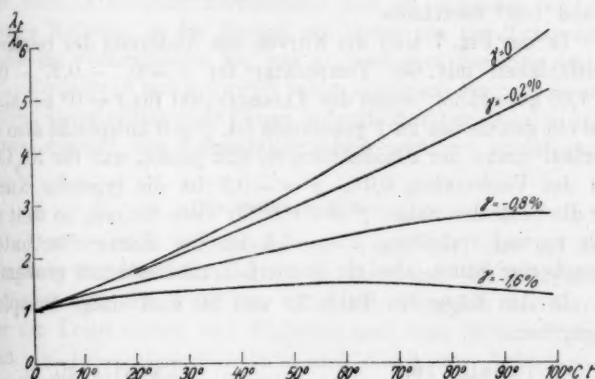
1) P. Sack, Wied. Ann. 43. S. 212. 1891.

**Berechnung der Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit aus dem Temperaturkoeffizienten.**

Wie oben bei der inneren Reibung, so kann auch die Leitfähigkeit selbst durch Integration aus ihrem TK. hergeleitet werden.

Nachdem es bei dem TK.  $\beta$  gelungen war, die beiden Anteile — den TK. der inneren Reibung  $\alpha$  und das Ionen-  
glied  $\gamma$  — voneinander zu trennen, so erhält man entsprechend bei der Integration der Gleichung:

$$\frac{1}{\lambda_i} \cdot \frac{d\lambda_i}{dt} = \beta = \alpha + \gamma$$



Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für verschiedene  $\gamma$ .

Fig. 7.

einen Faktor, der von der inneren Reibung abhängt und einen zweiten Faktor, der von dem Einfluß des Ions herrührt. Ganz allgemein also:

$$\lambda_i = \lambda_r \cdot A \cdot \Gamma.$$

Kennt man für eine Lösung den Reibungsfaktor  $A$ , so kann man den Ionenfaktor  $\Gamma$  jetzt mit Hilfe der gemessenen Werte von  $\lambda_i$  und  $\lambda_r$  aus  $\Gamma = \frac{\lambda_i}{\lambda_r A}$  bestimmen.

Wenn wir

$$\beta = \frac{1}{a + bt} + \gamma$$

setzen und  $\gamma$  als konstant annehmen, so führt die Integration zu folgendem sehr einfachen Resultat:

$$\lambda_t = \lambda_r \{1 + q_r(t - \tau)\}^p e^{\gamma(t - \tau)},$$

worin wie oben

$$q_r = \frac{b}{a_r}, \quad p = \frac{1}{b}$$

ist. Da  $q_r$  und  $p$  für verdünnte Lösungen gleich den Werten bei Wasser, also bekannt sind, so hängt hier die Änderung der Leitfähigkeit der verschiedenen Lösungen mit der Temperatur nur von einer einzigen charakteristischen Konstanten  $\gamma$  ab, und man kann sie daraus für beliebige Temperaturen zwischen 0 und 100° berechnen.

In der Fig. 7 sind die Kurven der Änderung der relativen Leitfähigkeit mit der Temperatur für  $\gamma = 0, -0,2, -0,8, -1,60$  gezeichnet, wobei der Anfangspunkt für  $t = 0^\circ$  bei allen Kurven gemeinsam zu 1 genommen ist.  $\gamma = 0$  entspricht also im Verlauf genau der Fluiditätskurve, gilt jedoch nur für  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei der Verdünnung 0,01.  $\gamma = -0,2$  ist die typische Kurve für die neutralen Salze,  $\gamma = -0,8$  für viele Säuren, so weit sie sich normal verhalten,  $\gamma = -1,6$  ist die Kurve für unterphosphorige Säure, also ein Sonderfall mit besonders großem  $\gamma$ .

In den folgenden Tab. 19 und 20 sind einige Beispiele angegeben.

Tabelle 19.  
(Schaller).

$t$	NaCl	
	$v = 1024$	$\gamma = -0,19\%$
25	117,0	116,8
40	153,4	154,6
50	180,3	180,3
60	207,3	207,2
70	234,7	234,8
80	263,2	262,5
90	290,4	291,2
99	315,6	317,3

Tabelle 20.  
(Arrhenius).

$t$	$\text{H}_3\text{PO}_3$	
	$m = 1,014$	$\gamma = -1,60\%$
25	1110	1110
34	1163	1164
39	1183	1182
44	1196	1193
49	1202	1202
54	1206	1206
59	1202	1202
65	1194	1195
71	1178	1181
75	1165	1166
79	1151	1152
83	1132	1132
87	1117	1115
91	1098	1099

Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch ist so gut, wie man sie nur irgend erwarten kann, die Abweichungen liegen innerhalb der Beobachtungsfehler und sind so gering, daß man sie durch eine Zeichnung kaum mehr sichtbar machen kann.

Die aus der Dissoziationstheorie von Arrhenius<sup>1)</sup> aufgestellte Formel:

$$\lambda_t = A \{1 - c(t - \tau)\} e^{-b(t - \tau)}$$

ist ähnlich aufgebaut, nur haben, wie gesagt, die Konstanten eine andere, nicht so übersichtliche Bedeutung und der von der inneren Reibung herrührende Teil ist ungenau, weil die innere Reibung in der Formel als linear von der Temperatur abhängig vorausgesetzt ist, was nach obigem unrichtig ist.

Bousfield und Lowry<sup>2)</sup> haben empirisch eine mit unserer obigen übereinstimmende Formel aufgestellt, indem sie der Slotteschen Formel den Dissoziationsfaktor  $e^{-b(t - \tau)}$  hinzufügten.<sup>3)</sup>

#### Die Bedeutung von $\gamma$ .

Das negative Vorzeichen von  $\gamma$  sagt aus, daß die Leitfähigkeit der Elektrolyte nicht so stark mit der Temperatur zunimmt, wie die Fluidität. Bei dem Vergleich der Kurven für die Leitfähigkeit und Fluidität muß man berücksichtigen, daß die Integrationskonstante und damit der Anfangspunkt der Kurven beliebig ist. Man kann daher sowohl annehmen, daß die Leitfähigkeit aus irgendeinem Grunde größer ist, als sie der Fluidität entspräche, und daß die Differenz allmählich mit steigender Temperatur kleiner wird, oder auch, daß die Leitfähigkeit kleiner ist, als sie der Fluidität entspräche, und daß diese Differenz mit steigender Temperatur wächst.

1) S. Arrhenius, a. a. O.

2) W. R. Bousfield u. T. M. Lowry, Proc. Royal Soc. 74 S. 280. 1905.

3) R. Hosking, Phil. Mag. 1904, S. 481, empfiehlt an Stelle dieser Formel auch für die Leitfähigkeit die für die Fluidität gültige Formel von Slotte zu benutzen. Da jedoch die Slottesche Formel die

lineare Beziehung des TK.  $\alpha = \frac{1}{a + bt}$  voraussetzt,  $\beta = \frac{1}{a + bt} + \gamma$  aber diese lineare Beziehung nicht erfüllt, so kann auch die Slottesche Formel nicht für die Darstellung der Leitfähigkeit dienen.

Wenn man von den groben Änderungen von  $\gamma$  absieht, wie sie z. B. durch Auftreten neuer Ionen eintreten, so ist die Erscheinung in ihrer normalen Form (vgl. Figg. 4 und 5) so allgemein und so regelmäßig, daß man als ihren Grund ebenfalls eine allgemeine mit der Temperatur regelmäßig verbundene Änderung annehmen muß. Dabei ist zu berücksichtigen, daß, wie oben erwähnt, nach den Versuchen von J. Malsch und mir  $\gamma$  zum Entstehen Zeit gebraucht und nicht zugleich mit der Temperaturerhöhung auftritt. Und weiter, daß  $\gamma$  bei kleinen Ionen (H, OH) größer ist als bei den größeren Ionen. Es seien hier einige Erklärungsmöglichkeiten genannt:

1. Die Dissoziationstheorie erklärt die Erscheinung, wenn man annimmt, daß der Dissoziationsgrad mit der Temperatur abnimmt.

2. Die Hydratationstheorie erklärt die Erscheinung, wenn man annimmt, daß die Hydratation mit der Temperatur zunimmt.

3. Um aus der elektrischen Theorie von Born und Debye die Erscheinung herleiten zu können, mußte man annehmen, daß infolge der Temperaturerhöhung und der stärkeren Bewegung der Moleküle die elektrischen Wirkungen zwischen Ion und Lösungsmittel sich so ändern, daß die Beweglichkeit mit der Temperatur abnimmt.

4. Eine Abnahme der Polymerisation des Wassers mit steigender Temperatur würde nach der gaskinetischen Theorie von Lenard<sup>1)</sup> die Steigerung von  $\gamma$  bei kleinen Ionen erklären. Nach dieser Theorie hängt die Beweglichkeit der Ionen von dem Verhältnis der Masse des Ions zu der des Wassermoleküls ab, und sinkt, wenn dieses Verhältnis bei der Depolymerisation größer wird.

Dissoziation, Hydratation und Depolymerisation dürften Zeit zu ihrer Entstehung gebrauchen, so daß sie hinter der Temperatur nachhinken. Bei der Änderung der elektrischen Wirkungen erscheint ein derartiges Nachhinken nicht wahrscheinlich, weil die Änderungen direkt mit der Bewegung der Moleküle verknüpft sind. Andererseits sind eine Abnahme des Dissoziationsgrades und eine Zunahme der Hydratation mit

<sup>1)</sup> P. Lenard, Ann. d. Phys. 61. S. 731. 1920.



steigender Temperatur nicht leicht verständlich. Die Polymerisation erklärt bei Annahme der gaskinetischen Theorie wohl das verschiedene Verhalten verschieden großer Ionen, jedoch ist die direkte Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Fluidität nach Lenard gaskinetisch sehr schwer deutbar.

Es möge hier genügen, auf diese verschiedenen Schwierigkeiten der Erklärungen hingewiesen zu haben. Die nächste Aufgabe ist, mehr experimentelles Material über die Abhängigkeit von  $\gamma$  von der Konzentration, der Zeit und der Temperatur zu gewinnen.

#### Zusammenfassung.

Aus den vorliegenden älteren Beobachtungen über die Abhängigkeit der Fluidität einerseits, der Leitfähigkeit andererseits von der Temperatur lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Der TK. der Fluidität ( $\alpha$ ) von Wasser und wäßrigen Lösungen läßt sich durch die Formel:

$$\alpha = \frac{1}{a + b t}$$

darstellen. Die Integration ergibt für die Fluidität den Ausdruck:

$$Fl_t = Fl_\tau \{1 + q_\tau (t - \tau)\}^p,$$

worin

$$p = \frac{1}{b}, \quad q_\tau = \frac{b}{a_\tau}$$

ist. Die Übereinstimmung dieser Formeln mit den Messungen von Hosking wird nachgewiesen.

2. Der TK. der elektrischen Leitfähigkeit  $\beta$  in seiner Abhängigkeit von der Temperatur läuft in der Regel parallel der Kurve für  $\alpha$ , so daß innerhalb der Temperaturgrenzen 0—100° die Beziehung  $\beta = \alpha + \gamma$  besteht.  $\gamma$  ist mit einer einzigen Ausnahme negativ und besitzt für neutrale Salze ungefähr den Wert  $-0,2$  bis  $-0,3$ ; für Basen  $-0,5$  bis  $-0,7$  und für Säuren  $-0,8$  bis  $-1,6$ .  $\gamma$  ist eine für das Ion charakteristische Größe.

3. Bei den meisten Lösungen ist  $\gamma$  innerhalb der Meßfehler von der Temperatur unabhängig und ändert sich auch

wenig oder gar nicht mit der Konzentration. Nur bei einigen Säuren und sauren Salzen sind größere Änderungen vorhanden, die vermutlich mit Änderung der chemischen Konstitution des Ions verbunden sind.

4. Bei der Integration von:

$$\beta = \frac{1}{\lambda_t} \frac{d\lambda_t}{dt} = \frac{1}{a + bt} + \gamma$$

erhält man für die Leitfähigkeit den Ausdruck:

$$\lambda_t = \lambda_\tau \{1 + q_\tau(t - \tau)\}^p e^{\gamma(t - \tau)},$$

worin  $\{1 + q_\tau(t - \tau)\}^p$  die Abhängigkeit der Fluidität der Lösung von der Temperatur darstellt und der letzte Faktor  $e^{\gamma(t - \tau)}$  von der Natur des Ions abhängig ist.

Die Formeln für  $\beta$  und  $\lambda$  werden ebenfalls an Hand der vorhandenen Beobachtungen geprüft und bestätigt.

Jena, Physikal. Inst. d. Univ., 14. Juli 1925.

(Eingegangen am 16. Juli 1925.)

**7. Bemerkung zur Arbeit des Hrn. A. Ramspeck:  
 „Anomalien der accidentellen Doppelbrechung  
 beim Zelluloid“<sup>1)</sup>;  
 von Paul Heymans.**

Hr. Ramspeck schließt seine Betrachtungen mit der Behauptung, daß „Zelluloid eine vollkommen ungeeignete Substanz ist, um an Platten aus diesem Material aus der Verteilung der Doppelbrechung bei gegebenen elastischen Beanspruchungen Schlüsse auf die Verteilung der inneren Spannungen zu ziehen.“

Ich möchte Verwahrung gegen diese Behauptung einlegen, und vertrete den Standpunkt: Hrn. Ramspecks Auffassung zeigt, daß er selbst mit der Methode der Photoelastizität, die er kritisiert, nicht genügend vertraut ist.

Die photoelastische Methode bestimmt nämlich die Spannungsverteilung innerhalb eines Zelluloidmodells aus der Aufnahme<sup>2)</sup> folgender Bänder:

1. der isoklinen Bänder mit geradlinig polarisiertem Licht;
2. der isochromatischen Bänder mit zirkular polarisiertem Licht und bestimmt
3. die Größe der Hauptspannungsunterschiede, die diesen isochromatischen Bändern entsprechen.

Die Lage der isoklinen Bänder, welche weiter die Hauptspannungslinien ergeben, ist unabhängig von der Größe der Doppelbrechung. Das heißt, daß die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Zeit auf die Bestimmung der Hauptspannungslinien keinen Einfluß hat.

Dasselbe gilt für die Lage der isochromatischen Bänder, welche die Orte gleicher relativer Phasenverzögerung sind.

Die Größe der Verzögerung, welche von einer gegebenen Differenz der Hauptspannungen verursacht wird, ändert sich

1) A. Ramspeck, Ann. d. Phys. 74. Heft 8. S. 222. 1924.

2) L. N. G. Filon, On the Graphical Determination of Stress from Photoelastic Observations, Engineering. 116. S. 511.

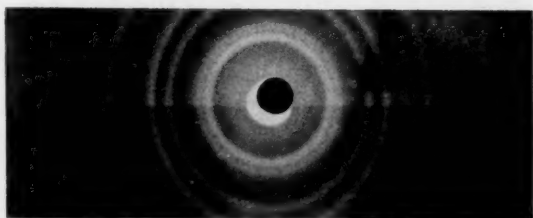
zwar, wenn die accidentelle Doppelbrechung sich zeitlich ändert. Aber die richtige Anwendung der Kompensationsmethode in der Photoelastizität<sup>1)</sup> zur Bestimmung der Hauptdruckdifferenzen in den verschiedenen isochromatischen Bändern ergibt eine von der möglichen zeitlichen Änderung der Doppelbrechung unabhängige Messung, da die Änderung im gleichen Material konstant ist. Ein Beispiel wird das in einfacher Weise illustrieren: Durch das gewöhnliche Vergleichsglied kann man die Verzögerung von einer gegebenen Faserspannung einer eben gebogenen Zelluloidplatte kompensieren. Die Kompensation wird sich mit wachsender Zeit aufrecht erhalten. Dies zeigt, daß eine zeitliche Änderung der Doppelbrechung das Ergebnis nicht beeinflußt, da die Ablesung der Größe der Hauptspannungsdifferenzen die gleiche bleibt.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß Hr. Ramspeck eine große Anzahl Arbeiten nicht zu kennen scheint, die in den letzten 12 Jahren über den Gegenstand veröffentlicht wurden von M. Mesnager, E. G. Coker, L. N. G. Filon, A. L. Kimball jr. und vom Verfasser dieser Erwiderung. Ferner stellt ein Teil von Hrn. Ramspecks Arbeit eine Wiederholung der Arbeiten der genannten Verfasser dar.

Cambridge, Massachusetts, U. S. A.,  
Massachusetts Institute of Technology, Departement of Physics.  
Dezember 1924.

1) Vgl. z. B. P. Heymans, La Photo-Elasticimetric, Bull. Soc. Belge. Ing., Tome II, No. 2, August 1921. — Photoelasticity and its Applications to Engineering Problems, Tech. Eng. News, Mass. Inst. Technology, Cambridge, Mass., U. S. A., June 1922. — Stress Distribution in Electric Railway Motor Pinions as Determined by the Photo-Elastic Method, Transactions of the American Society of Mechanical Engineers, 1922.

(Eingegangen 24. Januar 1925.)



Silber, erhalten durch Belichten, Entwickeln und Fixieren  
einer technischen Trockenplatte.

Fig. 5.

e)  
(te

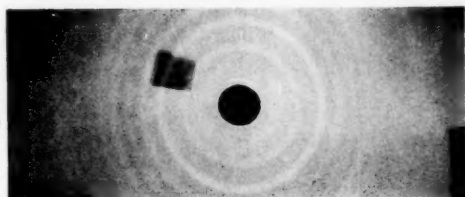
- a) Unbelichtetes Bromsilber  
(technische Trockenplatte)



- b) Unbelichtetes Bromsilber  
(bindemittelfrei)**



- c) Belichtetes Bromsilber  
(technische Trockenplatte)



**Fig. 2.**

Anna

Unte  
lich  
(techn

e) Bel  
(

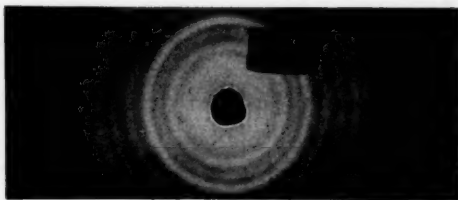
Belie  
(techn

techn

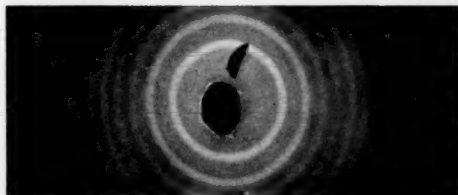




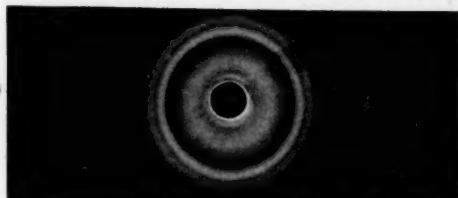
Unter Natriumnitrit be-  
lichtetes Bromsilber  
(technische Trockenplatte)



e) Belichtetes Bromsilber  
(bindemittelfrei)



Belichtetes, danach fixiertes  
Bromsilber  
(technische Trockenplatte)



g) Gelatine  
(technische Trockenplatte)

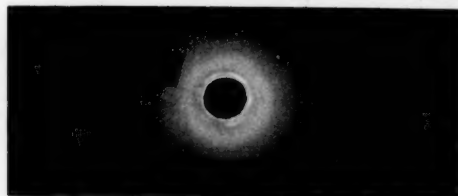


Fig. 2